

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月4日 (04.12.2003)

PCT

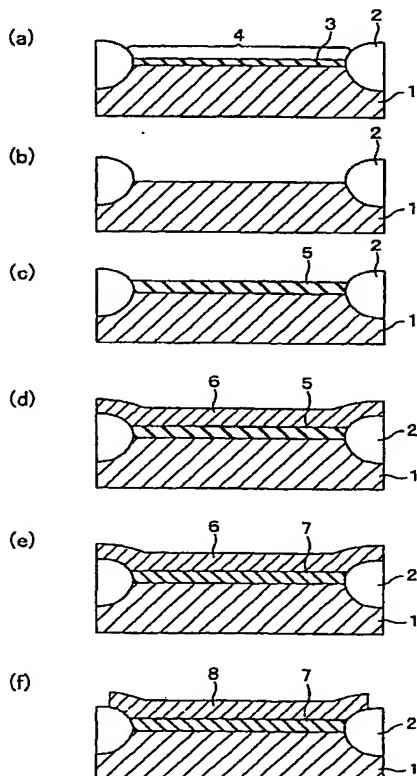
(10) 国際公開番号
WO 03/100844 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316 CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06348
- (22) 国際出願日: 2003年5月21日 (21.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-151521 2002年5月24日 (24.05.2002) JP
特願2003-22803 2003年1月30日 (30.01.2003) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 光 (KOBAYASHI, Hikaru) [JP/JP]; 〒605-0981 京都府 京都市 東山区本町9丁目106番地 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大阪市 北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING SILICON DIOXIDE FILM ON SILICON SUBSTRATE, METHOD FOR FORMING OXIDE FILM ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: シリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法、半導体基材表面の酸化膜形成方法、及び半導体装置の製造方法



(57) Abstract: A silicon substrate (1) is immersed for 30 minutes in azeotropic nitric acid heated at the azeotropic point of 120.7°C to form a very thin chemical oxide film (5) on the surface of the silicon substrate (1). A metal film (6) (aluminum-silicon alloy film) is deposited on the chemical oxide film (5). The substrate is heated in a gas containing hydrogen at 200°C for 20 minutes. By thus heating the substrate in a gas containing hydrogen, the hydrogen reacts with the interface states and defect states in the chemical oxide film (5), and the states disappear. Consequently, the quality of film can be improved. Thus, a very thin silicon dioxide film having a low leak current density and a high quality can be formed on a silicon substrate at low temperatures with a good film thickness controllability.

BEST AVAILABLE COPY

[続葉有]

WO 03/100844 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

シリコン基板(1)を120.7℃の共沸温度に加熱した共沸硝酸に30分間浸漬し、シリコン基板(1)の表面に極薄の化学酸化膜(5)を形成する。続いて、金属膜(6)(アルミニウム-シリコン合金膜)を化学酸化膜(5)上に堆積し、その後水素を含む気体中200℃で20分間加熱する。水素を含む気体中での加熱処理により、水素が化学酸化膜(5)における界面準位や欠陥準位と反応することでそれらが消滅する。その結果、膜質を向上させることができる。これにより、シリコン基板にリーク電流密度の低い高品質の極薄二酸化シリコン膜を膜厚の制御性よく低温で形成できる。

明 細 書

シリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法、半導体基材表面の酸化膜形成方法、及び半導体装置の製造方法

技術分野

5 本発明は、例えば半導体集積回路などに用いられる金属—酸化物—半導体デバイス、すなわちMOS (metal-oxide-semiconductor) デバイスの酸化膜、とりわけMOSトランジスタやMOS容量における極薄ゲート酸化膜や容量酸化膜などの形成に利用可能なシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法、半導体基材表面の酸化膜形成方法及びこれら
10 を用いた半導体装置の製造方法に関するものであり、特にリーク電流の少ない高品質な極薄二酸化シリコン膜等を膜厚制御性よく形成することができる方法に関するものである。

 また、本発明は、例えばTFT（薄膜トランジスタ）における二酸化シリコン膜を低温で形成することができる方法に関するものである。

15

背景技術

 近年、半導体集積回路などの半導体装置（デバイス）の性能向上はとどまるところを知らず、高集積化や高密度化への要求はますます厳しさを増している。高集積化や高密度化にともなう微細化における課題の1
20 つとして、例えばMOSトランジスタやMOS容量におけるゲート絶縁膜や容量絶縁膜などの絶縁膜に関する課題がある。

 シリコン基板を用いて構成されるデバイス（シリコンデバイス）、と

りわけMOSトランジスタやMOS容量においては、ゲート絶縁膜や容量絶縁膜などの絶縁膜として通常、二酸化シリコン膜が用いられている。

デバイスの微細化にともなって上記絶縁膜は極薄化しており、例えばデザインルールが $0.07\mu\text{m}$ 以下の場合、ゲート絶縁膜の膜厚は1.

5 5nm 以下であることが要求される。

しかし、リーク電流増加などの点から二酸化シリコン膜の薄膜化の限界は $1.5\sim 1.2\text{nm}$ といわれている。このため、高誘電率材料の Al_2O_3 や Ta_2O_5 が検討されているが実用化には至っていない。また、実用化されたとしても新材料導入による高額の設定投資が必要になる。

10 従来、MOSトランジスタのゲート絶縁膜としての酸化膜（ゲート酸化膜）は、シリコン基板を乾燥酸素や水蒸気などの酸化性気体中で 800°C 以上の高温で加熱することにより形成されてきた。しかし、例えば膜厚 2nm 以下の極薄酸化膜を高温熱酸化法により形成する場合、形成した酸化膜のリーク電流密度が高くゲート酸化膜として利用できないと
15 という問題があった。また、高温熱酸化法では、初期の酸化膜成長速度が大きいため、形成する酸化膜の膜厚の制御が困難であるため、極薄酸化膜を形成するのが困難であった。さらに、高温熱酸化法では、高温加熱によるドーパントの拡散が起こり、浅い接合が破壊されるという問題もあった。

20 高温熱酸化法以外の方法としては、モノシランなどを熱分解させシリコン基板表面に堆積させる化学的気相成長法、陽極酸化により酸化膜を形成する方法、スパッター蒸着法などの種々の蒸着法、プラズマ中で酸化する方法などがある。しかし、これらの方法も膜質及び膜厚制御性の点で同様の問題を抱えている。

なお、特に上記リーク電流密度の増大は、デバイスの使用電力の増大、動作温度の上昇、安定性の低下など数々の問題を引き起こすのみならず、リーク電流量がドレイン電流量と同程度になった場合、デバイスの動作自体が危うくなる。

5 これらの問題に対して、本願発明者らは、化学酸化法を用いた酸化膜の形成方法を発明し、特許出願している（特許文献1：日本国公開特許公報「特開2002-64093号公報（公開日：2002年2月28日）」）。この方法では、シリコン基板を例えば濃硝酸に浸漬して化学的酸化膜を形成し、その後窒素などの不活性ガス中で熱処理する。この
10 熱処理により酸化膜のリーク電流の低減が図られる。この方法は、酸化膜形成後に熱処理を行うのでPOA（postoxidation annealing）である。

 なお、本願発明者らは、化学酸化法を用いた他の酸化膜の形成方法を発明し、特許出願している（特許文献2：日本国公開特許公報「特開平
15 9-45679号公報（公開日：1997年2月14日）」）。この方法では、シリコン基板を例えば濃硝酸に浸漬して化学的酸化膜を形成し、その酸化膜上に例えば白金のような酸化触媒機能を有する金属膜を形成した後、酸化雰囲気中で加熱処理を行うことにより上記酸化膜を成長させる。

20 また、本願発明者らは、化学酸化法を用いたさらに他の酸化膜の形成方法を発明し、特許出願している（特許文献3：日本国公開特許公報「特開2002-57154号公報（公開日：2002年2月22日）」）。この方法では、シリコン基板を例えば濃硝酸に浸漬して化学的酸化膜を形成し、その酸化膜上に例えば白金のような酸化触媒機能を

有する金属膜を形成した後、酸化雰囲気中で加熱処理を行い、その後金属膜と酸化膜の一部をエッチングにより除去して酸化膜の膜厚を薄くし、その酸化膜上に電極を形成している。

5 上記特許文献 1 に開示された方法では、上記不活性ガス中での熱処理を、900℃という比較的高い温度で行う必要があった。このように不活性ガス中での熱処理を高温で行うと、不活性ガス中に混入している微量の水蒸気や酸素などの酸化種によって酸化膜の膜厚が増加するという問題がある。

10 また、上記特許文献 1 に開示された方法では、上記のような高温の熱処理を行うことにより、上記高温熱酸化法と同様にドーパントの拡散が起こり、浅い接合が破壊されるという問題もある。さらに、上記のような高温の熱処理では、リーク電流密度が再現性よく減少しないという問題もある。

15 また、上記特許文献 2 に開示された方法は、酸化膜を成長させる工程を含むため酸化膜の極薄化には適さず、また酸化膜のリーク電流密度を効果的に低減できるものでもない。

さらに、上記特許文献 3 に開示された方法では、エッチングにより酸化膜の膜厚を薄くしなければならず、膜厚の制御が困難である。また、エッチングにより極端に膜厚の薄い部分が形成されてしまうと、リーク電流密度の増大を招来するため、再現性よくリーク電流密度を低減することが困難である。

20 ところで、従来、TFTにおけるゲート酸化膜は、CVD法（化学的气相堆積法）を用いて600℃程度の基板温度で堆積する方法により形成されている。

ここで、フレキシブルな液晶ディスプレイの製造には、T F TをP E T（ポリエチレンテレフタレート）などの有機物の基板上に形成する必要がある。そのためには、T F Tを200℃以下の低温で形成しなければならない。ところが、C V D法により二酸化シリコン膜を堆積するためには、基板を400～500℃程度に高温加熱する必要がある。その
5 ため、C V D法による二酸化シリコン膜の堆積は、フレキシブルな液晶ディスプレイの製造におけるT F Tの形成には不向きである。

なお、上記のようなT F Tでは、一般に、ゲート電極に比較的高い電圧を印加する。したがって、ゲート酸化膜としての二酸化シリコン膜は、
10 絶縁破壊を起こさないためにある程度の厚さが必要になる。

本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、半導体基材表面にリーク電流密度の低い高品質の極薄酸化膜を膜厚の制御性よく低温で形成することのできる半導体基材表面の酸化膜形成方法、特にシリコン基材表面にリーク電流密度の低い高品質の極薄二酸化シリ
15 コン膜を膜厚の制御性よく低温で形成することのできるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法、及びこれらの方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、二酸化シリコン膜をP E Tなどの有機物の基板上にも形成できる程度に低温で形成する方法を提供することにある。

20

発明の開示

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、シリコン基材の表面に薬液を作用させることにより、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、前記二酸化シリコン膜上に金属原子

を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積したシリコン基材を加熱処理する方法である。

また、本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、前記二酸化シリコン膜上に金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積したシリコン基材を加熱処理する方法である。

上記の方法によれば、水素を含む気体中での加熱処理により水素が二酸化シリコン膜における界面準位や欠陥準位と反応することでそれらが消滅する。このとき、金属原子を含む膜の存在により水素が分解されやすくなり、二酸化シリコン膜における界面準位や欠陥準位が消滅しやすくなると考えられる。その結果、二酸化シリコン膜の膜質を向上させることができ、リーク電流密度の低い高品質の極薄酸化膜を形成することができる。

また、薬液の種類、濃度及び温度を調整することにより、二酸化シリコン膜の膜厚を簡単に制御することができる。

なお、上記の方法によれば、水素を含む気体中での加熱処理により二酸化シリコン膜を改質することができるため、必ずしも酸化雰囲気での加熱処理をとまなう必要がなく、二酸化シリコン膜の膜厚が増大し難く、膜厚の制御性がよい。

さらに、上記加熱処理は比較的低温で行うことができるため、酸素等が混入していたとしても二酸化シリコン膜の膜厚が増加し難いので、二酸化シリコン膜の膜厚の制御性がよい。

したがって、シリコン基材の表面に、リーク電流密度の低い高品質、

かつ、膜厚が0.3～5 nmの極薄の二酸化シリコン膜を形成することができる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液が、硝酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び沸騰水の群から選ばれる薬液であることが望ましい。

また、本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液の蒸気が、硝酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び水の群から選ばれる薬液の蒸気であることが望ましい。

上記の薬液又は薬液の蒸気を用いることにより、膜厚が0.3～5 nmである極薄の二酸化シリコン膜を500℃以下の低温で膜厚の制御性よく形成することができる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液であることが望ましい。

また、本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液の蒸気が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物で

ある共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気であることが望ましい。

共沸状態では薬液又はその蒸気の濃度が時間的に変化する難いため、共沸状態の上記薬液又はその蒸気を用いることにより、形成する二酸化シリコン膜の膜厚を再現性よく制御できる。

5 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記何れかの方法において、前記金属原子を含む膜が、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、白金、パラジウム、タングステン、チタン、及びタンタルの群から選ばれる金属原子を含む膜であることが望ましい。

10 上記金属原子を含む膜を二酸化シリコン膜上に堆積しておくこと、水素を含む気体中での加熱処理により水素が界面準位や欠陥準位と反応しやすくなりそれらがより効果的に消滅する結果、二酸化シリコン膜の膜質を向上させることができる。

15 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記8何れかの方法において、前記水素を含む気体が、水素、又は水素と、窒素、アルゴン、ネオン、水蒸気、及び酸素の群から選ばれる気体との混合気体であることが望ましい。

20 上記の気体を用いることにより、水素が二酸化シリコン膜の界面準位や欠陥準位と反応してそれらが消滅する結果、二酸化シリコン膜の膜質を向上させることができる。

 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記何れかの方法において、前記水素を含む気体中での加熱処理における前記シリコン基材の温度が、50～350℃の範囲であることが望ましい。

上記の温度範囲であれば、二酸化シリコン膜の界面準位や欠陥準位が効果的に消滅するとともに、金属原子を含む膜と二酸化シリコン膜とが反応することを抑制できる。

5 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記水素を含む気体中での加熱処理の時間が、1～120分間の範囲であることが望ましい。

水素を含む気体中での加熱処理の時間が1分以上であれば、水素が金属原子を含む膜や二酸化シリコン膜を拡散し、二酸化シリコン膜を効果的に改質することができる。また、水素を含む気体中での加熱処理の時間
10 時間が120分以下であれば、デバイス作成時間の増加が問題になり難い。さらに、水素を含む気体中での加熱処理の温度が350℃近い温度であっても、加熱処理の時間が120分以下であれば金属原子を含む膜と二酸化シリコン膜とが反応してしまうのを抑制することができる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記
15 記何れかの方法において、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成する前に、あらかじめ前記シリコン基材表面に存在する自然酸化膜又は不純物を除去することが望ましい。

上記のようにあらかじめ前記シリコン基材表面に存在する自然酸化膜又は不純物を除去して清浄なシリコン表面を露出させておくことにより、
20 高品質な二酸化シリコン膜を形成することができる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記シリコン基材の表面に前記薬液の蒸気を作用させる際に、前記シリコン基材を加熱することが望ましい。これにより、酸化速度を上昇させることができる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記シリコン基材の表面に前記薬液の蒸気を作用させる際に前記シリコン基材を加熱する際の前記シリコン基材の温度が、50～500℃の範囲であることが望ましい。

- 5 薬液の蒸気を作用させる際にシリコン基材を加熱する際のシリコン基材の温度を50℃以上にするにより、酸化速度を効果的に上昇させることができ、1nm以上の膜厚の二酸化シリコン膜を容易に形成することができる（上記温度が50℃未満では1nm以上の膜厚の二酸化シリコン膜を形成することが困難になる）。また、上記温度を500℃以下
- 10 下にするにより、酸化速度が速くなりすぎるのを避けることができ、膜厚の制御が容易になる。

- 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、シリコン基材の表面に薬液を作用させることにより、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、水素を含む気体中で前記二酸化シリ
- 15 コン膜を形成したシリコン基材を加熱処理する方法である。

また、本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、水素を含む気体中で前記二酸化シリコン膜を形成したシリコン基材を加熱処理する方法である。

- 20 上記の方法によれば、水素を含む気体中での加熱処理により水素が二酸化シリコン膜中の界面準位や欠陥準位と反応することでSi-H結合を形成し、界面準位や欠陥準位を消滅させることができる。この場合、上述した方法における金属原子を含む膜の存在による水素の分解の効果は得られないが、加熱処理の温度を上昇させることによって、水素と界

面準位や欠陥準位の反応を促進させることができる。その結果、二酸化シリコン膜の膜質を向上させることができ、リーク電流密度の低い高品質の極薄酸化膜を形成することができる。

5 なお、上記の方法において、前記水素を含む気体中での加熱処理における前記シリコン基材の温度は、350～500℃の範囲であることが望ましい。

10 水素を含む気体中での加熱処理におけるシリコン基材の温度が350℃より低いと、界面準位や欠陥準位と水素との反応によりSi-H結合を形成することが困難になる。また、この温度が500℃より高いと、形成されたSi-H結合が切断され、再び界面準位や欠陥準位が生成されてしまうことになる。したがって、効果的に界面準位や欠陥準位を消滅させるためには、上記の温度を350～500℃に設定することが望ましい。

15 本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成する方法である。

20 CVD法による堆積により二酸化シリコン膜を形成するためには、シリコン基材を400～500℃程度に高温加熱する必要がある。そのため、CVD法による二酸化シリコン膜の形成は、例えばフレキシブルな液晶ディスプレイの製造におけるTFTの形成には不向きである。

これに対して上記の方法によれば、シリコン基材が200℃以下の低温であっても、二酸化シリコン膜を形成することが可能になる。そのため、この方法は、フレキシブルな液晶ディスプレイの製造におけるTFTの形成に好適に利用することができる。

12

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液の蒸気が、硝酸、硫酸、及び過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気であることが望ましい。

5 上記の方法によれば、シリコン基材が200℃以下の低温であっても、2nm以上の化学酸化膜を容易に形成することができ、さらには10nm以上の化学酸化膜の形成も可能になる。

本発明におけるシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法は、上記の方法において、前記薬液の蒸気が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気であることが望ましい。

共沸状態では薬液又はその蒸気の濃度が時間的に変化する難いため、共沸状態の上記薬液又はその蒸気を用いることにより、形成する二酸化シリコン膜の膜厚を再現性よく制御できる。

本発明における半導体装置の製造方法は、上記何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法によりシリコン基材表面に二酸化シリコン膜を形成する工程を含む方法である。これにより、上記のような高品質の極薄酸化膜を有する半導体装置を製造することができる。

なお、本発明は、シリコン基材以外の半導体基材表面に、酸化膜を形成する場合にも適用することができる。すなわち、本発明における半導体基材表面の酸化膜形成方法は、半導体基材の表面に薬液を作用させることにより、前記半導体基材の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜上に金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積した半導体基材を加熱処理する方法である。

また、本発明における半導体基材表面の酸化膜形成方法は、半導体基

材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記半導体基材の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜上に金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積した半導体基材を加熱処理する方法である。

- 5 これらによっても、上記同様、半導体基材の表面に、リーク電流密度の低い高品質、かつ、極薄の酸化膜を形成することができる。

本発明における半導体装置の製造方法は、上記の半導体基材表面の酸化膜形成方法により半導体基材表面に酸化膜を形成する工程を含む方法である。これにより、上記のような高品質の極薄酸化膜を有する半導体
10 装置を製造することができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、及び優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

15 図面の簡単な説明

図1(a)～(f)は、本発明の第1の実施形態に係るシリコン基板上に二酸化シリコン膜を形成する方法の工程を示す断面図である。

図2は、比較のために形成した二酸化シリコン膜(a)、及び図1(a)～(f)の方法により形成した二酸化シリコン膜(b)について、
20 印加電圧とリーク電流密度との関係を示したグラフである。

図3は、比較のために形成した二酸化シリコン膜(a)、及び図1(a)～(f)の方法により形成した二酸化シリコン膜(b)について、印加電圧と電気容量との関係を示したグラフである。

図4は、図1(a)～(f)の方法において、水素を含む気体中での

14

加熱処理の温度を変化させたて形成した二酸化シリコン膜について、その温度に対するリーク電流密度の変化を示すグラフである。

図5は、比較のために形成した二酸化シリコン膜(a)、図1(a)～(f)の方法により形成した二酸化シリコン膜(b)、図1(a)～(f)の方法に対して水素を含む気体中での加熱処理の温度を変化させたて形成した二酸化シリコン膜(c)について、各二酸化シリコン膜のシリコン原子2p軌道からのX線光電子スペクトルを示すグラフである。

図6は、清浄なシリコン基板(a)、比較のために二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板(b)、図1(a)～(f)の方法により二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板(c)について、X線光電子法を用いて観測した各価電子帯スペクトルを示すグラフである。

図7は、図1(a)～(f)の方法における水素を含む気体中での加熱処理を施さないで形成した二酸化シリコン膜、及び上記加熱処理を施して形成した二酸化シリコン膜の予想されるバンド状態を示すバンド図である。

図8(a)～(e)は、本発明の第2の実施形態に係るシリコン基板上に二酸化シリコン膜を形成する方法の工程を示す断面図である。

図9は、比較のために形成した二酸化シリコン膜(a)、及び図8(a)～(e)の方法により形成した二酸化シリコン膜(b)について、印加電圧とリーク電流密度との関係を示したグラフである。

図10は、図8(a)～(e)の方法により形成した二酸化シリコン膜について、印加電圧と電気容量との関係を示したグラフである。

図11は、図8(a)～(e)の方法において、水素を含む気体中での加熱処理の温度を変化させたて形成した二酸化シリコン膜について、

その温度に対するリーク電流密度の変化を示すグラフである。

図12は、図8(a)～(e)の方法において、水素を含む気体中での加熱処理の温度を600℃に変更して形成した二酸化シリコン膜について、印加電圧と電気容量との関係を示したグラフである。

5 図13は、比較のために形成した二酸化シリコン膜(a)、図8(a)～(e)の方法により形成した二酸化シリコン膜(b)について、各二酸化シリコン膜のシリコン原子2p軌道からのX線光電子スペクトルを示すグラフである。

10 図14は、本発明の第3の実施形態により形成した二酸化シリコン膜について、シリコン原子2p軌道からのX線光電子スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

〔実施形態1〕

15 本発明の第1の実施形態について図1(a)から図7に基づいて説明すれば、以下の通りである。

まず、本実施形態におけるシリコン基板上に二酸化シリコン膜を形成する方法について図1(a)～(f)に基づいて説明する。本実施形態では、シリコン基板を用いてMOS容量を形成する工程について説明する。20 なお、本実施形態では、シリコン基板1上に二酸化シリコン膜を形成する場合を想定しているが、これに限らず例えばボール状のシリコンのバルクやエピタキシャル成長により形成されたシリコン膜上に二酸化シリコン膜を形成する場合にも本発明を適用することができる。本明細書では、形成する二酸化シリコン膜の下地になるシリコン基板1などの

部材を「シリコン基材」と称する。

まず、シリコン基板 1（シリコン基材）上に分離領域 2 及び活性領域 4 を形成した。活性領域 4 の表面には自然酸化膜 3 が存在している（図 1（a））。ここで、シリコン基板 1 としては比抵抗が $10 \sim 15 \Omega \text{ cm}$ の p 型（100）基板を用い、このシリコン基板 1 にボロンのチャンネルストッパーを注入後、分離領域 2 として LOCOS（local oxidation of silicon）酸化膜を 500 nm の膜厚で形成した。

次に、活性領域 4 の表面を洗浄するため、公知の RCA 洗浄（W. Kern, D. A. Poutinen: RCA レビュー 31, 187 ページ、1970 年）方法によりウェーハ（シリコン基板 1 及びシリコン基板 1 上に形成された酸化膜等を含めた全体を指すときは「ウェーハ」と称す。）を洗浄した後、洗浄後のウェーハを濃度 0.5 体積%の希フッ酸溶液に 5 分間浸漬し、活性領域 4 の表面の自然酸化膜 3 を除去した（図 1（b））。シリコン基板 1 表面に高品質な極薄二酸化シリコン膜を形成するためには、清浄なシリコン表面が露出していることが望ましく、シリコン基板 1 表面の自然酸化膜 3 の完全除去及びシリコン基板 1 表面の不純物除去が重要である。

次に、超純水でウェーハを 5 分間リンス（洗浄）した後、ウェーハを酸化力の強い薬液（酸化性の薬液）に浸漬する。ここでは、沸点 120.7°C の共沸硝酸（濃度 68 重量%）に 30 分間ウェーハを浸漬し、活性領域 4 のシリコン基板 1 表面に厚さ 1.4 nm の化学酸化膜（二酸化シリコン膜）5 を形成した（図 1（c））。

なお、上記化学酸化膜 5 を形成する際にウェーハを浸漬する薬液としては、硝酸、硫酸、オゾン溶解水（オゾンを数十 ppm 溶解させた溶解水）、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化

水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び沸騰水の群から選ばれる薬液を用いることができる。なお、「硝酸」、「硫酸」というときは、それらの水溶液を含んでいる。

- 5 これらの薬液を用いることにより、例えば膜厚が0.3～5 nmである極薄の化学酸化膜5を500℃以下の低温で膜厚の制御性よく形成することができる。

したがって、シリコン基板1表面に化学酸化膜5を形成する方法としては、硝酸に浸漬する方法、硫酸に浸漬する方法、オゾン溶解水に浸漬
10 する方法、過酸化水素水に浸漬する方法、塩酸と過酸化水素水との混合溶液に浸漬する方法、硫酸と過酸化水素水との混合溶液に浸漬する方法、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液に浸漬する方法、硫酸と硝酸との混合溶液に浸漬する方法、王水に浸漬する方法、過塩素酸に浸漬する方法、沸騰水に浸漬する方法を利用することができる。

- 15 このとき、薬液の種類、濃度及び温度を調整することにより、化学酸化膜5の膜厚を簡単に制御することができる。

なお、ウェーハ表面に上記薬液を作用させることができればよく、必ずしもウェーハを上記薬液に浸漬しなくてもよい。

また、上記化学酸化膜5を形成するためには、ウェーハを薬液に浸漬
20 する方法以外に、薬液の蒸気に曝す方法をとることもできる。上記化学酸化膜5を形成する際にウェーハを曝す薬液の蒸気としては、上記化学酸化膜5を形成する際にウェーハを浸漬する薬液として上述したものの蒸気、すなわち硝酸、硫酸、オゾン溶解水（オゾンを数十ppm溶解させた溶解水）、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸

と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び水の群から選ばれる薬液の蒸気を用いることができる。

5 なお、ウェーハに薬液の蒸気を曝す際には、ウェーハを加熱することが望ましい。これにより、酸化速度を上昇させることができる。

 また、そのときのウェーハの温度が、50～500℃の範囲であることが望ましい。この温度を50℃以上にすることにより、酸化速度を効果的に上昇させることができ、1nm以上の膜厚の化学酸化膜5を容易に形成することができる（50℃未満では1nm以上の膜厚の化学酸化
10 膜5を形成することが困難になる）。また、上記温度を500℃以下にすることにより、酸化速度が速くなりすぎるのを避けることができ、膜厚の制御が容易になる。

 上記化学酸化膜5を形成する際にウェーハを浸漬する薬液、又はウェーハを曝す薬液の蒸気としては、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩
15 素酸の群から選ばれる薬液、又はその蒸気を用いることが望ましい。共沸状態では、薬液又はその蒸気の濃度が時間的に変化し難く、形成する化学酸化膜5の膜厚を再現性よく制御できるからである。

 本実施形態では、共沸硝酸を用いることにより重金属などを含まない
20 清浄かつ高品質な化学酸化膜5を形成した。なお、本実施形態では化学酸化膜5の膜厚を1.4nmとしたが、この膜厚に限らず例えば0.3～5nm（より望ましくは0.5～2.0nm）の極薄の化学酸化膜5を形成すればよい。

 次に、化学酸化膜5及び分離領域2上に金属膜6（金属原子を含む

膜)を堆積した(図1(d))。この金属膜6は、膜厚200nmの1重量%のシリコンを含んだアルミニウム(アルミニウム-シリコン合金)膜であり、抵抗加熱蒸着法を用いて堆積した。なお、金属原子を含む膜としては、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、白金、パラジウム、タングステン、チタン、及びタンタルの群から選ばれる金属原子を含む膜が挙げられる。なお、金属原子を含む膜としては活性な金属原子を含む膜が望ましく、例えばアルミニウム、マグネシウム、ニッケルなどの金属膜や、シリコンを含んだアルミニウムなどの合金膜が望ましい。また、金属原子を含む膜としては窒化チタンや五酸化タンタルなどの化合物を用いることもできる。

次に、電気炉内で、水素を含む気体中でウェーハを加熱した。ここでは、水素と窒素との混合気体(5%の水素を含む窒素)中200℃でウェーハを20分間加熱した。この加熱処理は、金属膜6形成後に行うのでPMA(post metallization annealing)である。この加熱処理は、界面準位や欠陥準位と水素を反応させ、それらを消滅させることによって化学酸化膜5の電気特性を向上させるためのものである。このとき、金属膜6の存在により水素が分解されやすくなり、化学酸化膜5における界面準位や欠陥準位が消滅しやすくなると考えられる。この加熱処理による化学酸化膜5の膜厚の変化はなかった。この加熱処理の結果、改質された化学酸化膜7(以下、改質化学酸化膜又は改質二酸化シリコン膜)が形成された(図1(e))。

なお、上記加熱処理に用いる水素を含む気体としては、水素、又は水素と、窒素、アルゴン、ネオン、水蒸気、及び酸素の群から選ばれる気体との混合気体が挙げられる。

したがって、上記加熱処理は、水素と窒素との混合気体中の他、例えば、水素中、水素と窒素との混合気体中、水素とアルゴンとの混合気体中、水素とネオンとの混合気体中、水素と水蒸気との混合気体中、水素と酸素との混合気体中で行うこともできる。

- 5 上記加熱処理におけるウェーハの温度は200℃に限定されるのではなく、50～350℃の温度範囲であれば、ほぼ同様に化学酸化膜5の電気特性を向上させる効果が得られる。また、上記加熱処理の時間は20分間に限定されるのではなく、1～120分間であればほぼ同様に化学酸化膜5の電気特性を向上させる効果が得られる。上記加熱処理の時間
- 10 時間が1分以上であれば、水素が金属膜6や化学酸化膜5を拡散し、化学酸化膜5を効果的に改質することができる。また、上記加熱処理の時間が120分以下であれば、デバイス作成時間の増加が問題になり難い。さらに、上記加熱処理におけるウェーハの温度が350℃近い温度であっても、上記加熱処理の時間が120分以下であれば金属膜6と化学酸化膜5とが反応してしまうのを抑制することができる。
- 15

このように、本方法によれば、水素を含む気体中での加熱処理により化学酸化膜5を改質することができるため、必ずしも酸化雰囲気での加熱処理をとまなう必要がなく、化学酸化膜の膜厚が増大し難く、膜厚の制御性がよい。

- 20 さらに、水素を含む気体中での加熱処理は比較的低温でも効果が得られるため、酸素等が混入していたとしても酸化膜の膜厚が増加し難いので、膜厚の制御性がよい。

なお、意識的に膜厚を増大したい場合には、上記のように水素を含む気体として、水素と水蒸気との混合気体や、水素と酸素との混合気体を

用いることができる。

そして、公知のフォトグラフィー技術により金属膜6上にパターンニングしたレジスト膜（図示せず）を形成し、続いて公知のドライエッチング技術により金属膜6をエッチングしてパターンニングすることにより電
5 極8を形成した（図1（f））。

次に、上述した方法により形成した化学酸化膜5及び改質化学酸化膜7の特性について説明する。なお、特に断らない限り本実施形態において、「化学酸化膜形成処理」というときは、自然酸化膜の除去や洗浄等を施したウェーハを共沸温度120.7℃に加熱した濃度68重量%の
10 共沸硝酸に30分間浸漬することによって化学酸化膜5を形成する処理（図1（a）～（c）の処理）を意味し、「金属膜形成処理」というときは、化学酸化膜形成処理によって形成した化学酸化膜5の上に膜厚200nmのアルミニウム－シリコン合金の金属膜6を形成する処理（図1（d）の処理）を意味し、「酸化膜改質加熱処理」というときは、金
15 属膜形成処理後のウェーハを電気炉に導入して5%の水素を含む窒素中200℃で20分間加熱する処理（図1（e）の処理）を意味する。

図2は、シリコン基板1の裏面に設けた電極（シリコン基板裏面電極）に対して電極8へ電圧を印加した場合の、その印加電圧と化学酸化膜5又は改質化学酸化膜7を流れるリーク電流密度（測定結果）との関係を示したグラフである。図2において、プロット（a）は、化学酸化膜形成処理及び金属膜形成処理により形成した化学酸化膜5のリーク電流密度を示しており、プロット（b）は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び酸化膜改質加熱処理により形成した改質化学酸化膜7の
20 リーク電流密度を示している。

プロット (a) より、化学酸化膜 5 に酸化膜改質加熱処理を施さない場合には、リーク電流密度が比較的高く、印加電圧が 1 V の際のリーク電流密度は約 $2 \text{ A} / \text{cm}^2$ となり、通常の高温熱酸化法で形成された膜厚 1.4 nm の酸化膜と同程度であることがわかった。一方、プロット (b) より、酸化膜改質加熱処理を施した場合には、リーク電流密度がプロット (a) の場合と比べて $1/5$ 程度に減少し、印加電圧が 1 V の際のリーク電流密度が約 $0.4 \text{ A} / \text{cm}^2$ となり、高温熱酸化法による酸化膜よりも低いリーク電流密度が達成できた。

図 3 は、印加電圧と化学酸化膜 5 又は改質化学酸化膜 7 を介した電気容量との関係を示したグラフ (C-V 曲線) である。図 3 において、曲線 (a) は、化学酸化膜形成処理及び金属膜形成処理により形成した化学酸化膜 5 に関する C-V 曲線であり、曲線 (b) は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び酸化膜改質加熱処理により形成した改質化学酸化膜 7 に関する C-V 曲線である。

曲線 (a) にはショルダー A が存在している。これは、化学酸化膜 5 中に欠陥準位や酸化膜/シリコン界面に界面準位が存在することを示すものである。一方、曲線 (b) にはショルダーが存在していない。これは、酸化膜改質加熱処理によって、欠陥準位や界面準位が消滅したことを示している。

図 4 は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び酸化膜改質加熱処理により形成した改質化学酸化膜 7 に関して、酸化膜改質加熱処理の加熱温度を変化させた場合のリーク電流密度の変化を示すグラフである。図 4 の結果は、印加電圧を 1 V に設定した際のリーク電流密度に関するものであり、酸化膜改質加熱処理を行わない場合のリーク電流密度を 1

としたときの相対値（相対リーク電流密度）を示すものである。

図4より、酸化膜改質加熱処理における加熱温度は200℃に限らず、50～350℃の範囲内で設定することによりリーク電流密度が減少することがわかる。また、加熱温度を100～250℃の範囲内で設定することによりリーク電流密度が酸化膜改質加熱処理を行わない場合の50%以下に減少して、改質化学酸化膜7の電気特性が大幅に向上することがわかる。

図5は、シリコン基板1上に形成した化学酸化膜のシリコン原子2p軌道からのX線光電子スペクトルを示すグラフである。図5において、スペクトル(a)は、化学酸化膜形成処理によって化学酸化膜5を形成し、その後に観測したX線光電子スペクトルであり、スペクトル(b)は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び酸化膜改質加熱処理により改質化学酸化膜7を形成した後、塩酸でアルミニウム－シリコン合金膜をエッチングして除去し、その後に測定したX線光電子スペクトルであり、スペクトル(c)は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び加熱温度の設定を400℃に変更した酸化膜改質加熱処理により改質化学酸化膜7を形成した後、塩酸でアルミニウム－シリコン合金膜をエッチングして除去し、その後に測定したX線光電子スペクトルである。

X線光電子スペクトルの測定は、VG社製ESCALAB220i-XLを用いて行った。この際、X線源としてはエネルギーが1487eVのAlのK α 線を用いた。光電子は表面垂直方向で観測した。

図5におけるピーク(1)は、シリコン基板1のシリコン原子2p軌道からの光電子によるものであり、ピーク(2)は、化学酸化膜5又は改質化学酸化膜7のシリコン原子2p軌道からの光電子によるものであ

24

る。ピーク（１）に対するピーク（２）の面積強度の比から、化学酸化膜５及び改質化学酸化膜７の膜厚を計算した。ここで、シリコン原子の２ｐ軌道からの光電子の化学酸化膜５及び改質化学酸化膜７中での平均自由行程として３．３ｎｍ、シリコン基板１中の平均自由行程として２．７ｎｍを用いた。これらの平均自由行程は、３ｎｍ以上の膜厚を有する酸化膜についてエリプソメトリーから求めた膜厚とＸ線光電子スペクトルから求めた膜厚とが同一値なるように決定した。

スペクトル（ａ）におけるピーク（１）に対するピーク（２）の面積強度の比から、化学酸化膜５の膜厚を１．４ｎｍと計算された。

10 スペクトル（ｂ）では、ピーク（１）に対するピーク（２）の面積強度比がスペクトル（ａ）のものとほとんど変わらず、改質化学酸化膜７の膜厚は加熱温度が２００℃である酸化膜改質加熱処理によってはほとんど変化しないことがわかった。

15 スペクトル（ｃ）では、ピーク（１）に対するピーク（２）の面積強度比が大幅に減少しており、この面積強度比からこの場合の改質化学酸化膜７の膜厚が０．２ｎｍに減少したと計算された。

20 この実験事実、酸化膜改質加熱処理での加熱温度が４００℃と高い場合、アルミニウム－シリコン合金膜と化学酸化膜とが反応する結果、化学酸化膜が他の物質に変化して化学酸化膜の膜厚が減少することを示している。したがって、酸化膜改質加熱処理の加熱温度は３５０℃以下にすることが望ましいことが明らかになった。なお、アルミニウム－シリコン合金膜と化学酸化膜とが反応する際には、アルミニウムと化学酸化膜中の酸素原子が反応してアルミナが形成されることがある。

図６は、Ｘ線光電子法を用いて観測した価電子帯スペクトルを示すグ

ラフである。図6において、スペクトル(a)は、清浄なシリコン表面のスペクトルであり、スペクトル(b)は、化学酸化膜形成処理により化学酸化膜5を形成し、その後に観測した価電子帯スペクトルであり、
5 スペクトル(c)は、化学酸化膜形成処理、金属膜形成処理、及び酸化膜改質加熱処理により改質化学酸化膜7を形成した後、塩酸でアルミニウム-シリコン合金膜をエッチングして除去し、その後に測定した価電子帯スペクトルである。なお、スペクトル(b)及び(c)では、化学酸化膜5又は改質化学酸化膜7のみの価電子帯スペクトルを得るために、
10 シリコン基板1上の化学酸化膜5又は改質化学酸化膜7のスペクトルから清浄なシリコン表面のスペクトル(スペクトル(a))を差し引いてある。

スペクトル(b)より、化学酸化膜5の価電子帯端がシリコン価電子帯端より3.8 eV低いエネルギー位置に存在することがわかる。また、化学酸化膜5の価電子帯端近傍にショルダーピークAが存在しているこ
15 とがわかる。このショルダーピークAは、OHなどの不純物によるものと考えられ、不純物が化学酸化膜5のバンドギャップ内の価電子帯端近傍にエネルギー準位を持つことを示すものである。

スペクトル(c)より、酸化膜改質加熱処理によって化学酸化膜の価電子帯端が約0.5 eV低エネルギー側にシフトしてシリコン価電子帯
20 端より4.3 eV低いエネルギー位置に存在することがわかる。

この実験事実は、酸化膜改質加熱処理により化学酸化膜のバンドギャップエネルギーが大きくなったことを示すものである。また、改質化学酸化膜7の価電子帯端近傍にはショルダーピークは存在せず、酸化膜改質加熱処理によって化学酸化膜のバンドギャップ内のエネルギー準位が

消滅したことがわかる。

図7は、化学酸化膜の予想されるバンド状態を示すバンド図である。

なお、このバンド図は単純化のためフラットバンド状態で示してある。

化学酸化膜5の形成後、酸化膜改質加熱処理を施さない場合、化学酸化

5 膜5の価電子帯端はシリコン価電子帯端より3.8 eV低いエネルギー位置Aに存在する。また、化学酸化膜5の価電子帯端Aの近傍には、低い状態密度を持つエネルギー状態A'が存在する。

これに対して、化学酸化膜5の形成後、金属膜形成処理及び酸化膜改

質加熱処理を行って改質化学酸化膜7を形成した場合、エネルギー状態

10 A'が消滅するとともに、改質化学酸化膜7の価電子帯端が化学酸化膜5の価電子帯端より0.5 eV低エネルギー側にシフトして、シリコン価電子帯端より4.3 eV低いエネルギー位置Bに移動する。

上述したように、化学酸化膜形成処理及び金属膜形成処理により化学

酸化膜5を形成し、さらに酸化膜改質加熱処理により改質化学酸化膜7

15 に改質することにより、化学酸化膜のリーク電流密度を低減することができる。現時点では、発明者によってその原因が解明されているわけではなが、発明者が最も合理的と考える原因について、以下に説明する。

酸化力の強い硝酸などを用いてシリコンを低温で酸化して酸化膜を形

成した場合、高温での熱酸化に比較して界面でのストレスを低くできる

20 と考えられる。しかし、化学酸化膜には、未反応シリコンによるシリコンダングリングボンド界面準位やOHなどの不純物による欠陥準位が存在する。したがって、リーク電流が界面準位や欠陥準位を介して流れる。

水素を含む気体中で加熱処理を施した場合、金属膜の表面で水素が解離して、原子状水素が化学酸化膜に注入される。そして、注入された原

子状水素が界面準位や欠陥準位と反応することによりこれらが除去される結果、リーク電流はこれらを介して流れることができなくなり、量子力学的なトンネル機構のみによって流れるようになる。また、水素を含む気体中での加熱処理により、化学酸化膜のバンドギャップエネルギーが増大するため、上記量子力学的なトンネル機構により流れるトンネル電流も減少する。その結果、リーク電流密度が低減されることになると考えられる。

以上説明したように、本実施形態の方法により形成した極薄の二酸化シリコン膜は、MOSトランジスタやMOS容量の極薄ゲート酸化膜として適用可能であることは勿論のこと、他にもさまざまな用途に適用可能である。つまり、本実施形態の二酸化シリコン膜形成方法によりシリコン基板表面に二酸化シリコン膜を形成する工程を含めて半導体装置の製造方法を構成することができる。このとき、金属膜6をパターニングして半導体装置の電極8等の導電層として用いてもよく、金属膜6を完全に除去して別途導電層を形成してもよい。

なお、本実施形態では、シリコン基材上に二酸化シリコン膜を形成する場合について説明したが、シリコン基材以外の半導体基材表面に、酸化膜を形成する場合にも適用することができる。半導体基材としては、シリコンカーバイド（SiC）やシリコンゲルマニウム（SiGe）などが挙げられる。

すなわち、本発明における半導体基材表面の酸化膜形成方法は、半導体基材の表面に薬液を作用させることにより、半導体基材の表面に酸化膜を形成し、この酸化膜上に金属原子を含む膜を堆積し、この金属原子を含む膜を堆積した半導体基材を、水素を含む気体中で加熱処理する方

法である。

また、本発明における半導体基材表面の酸化膜形成方法は、半導体基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、半導体基材の表面に酸化膜を形成し、この酸化膜上に金属原子を含む膜を堆積し、この金属原子を含む膜を堆積した半導体基材を、水素を含む気体中で加熱処理する方法である。

これらによっても、半導体基材の表面に、リーク電流密度の低い高品質、かつ、極薄の酸化膜を形成することができる。また、この半導体基材表面の酸化膜形成方法により半導体基材表面に酸化膜を形成する工程を含んで半導体製造方法を構成することもできる。

これらの場合も、上記薬液又は薬液の蒸気として、硝酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び沸騰水の群から選ばれる薬液又は薬液の蒸気を用いることができる。また、上記薬液又は薬液の蒸気が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液又は薬液の蒸気であることが望ましい。

また、上記金属原子を含む膜として、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、白金、パラジウム、タングステン、チタン、及びタンタルの群から選ばれる金属原子を含む膜を用いることができる。

また、上記水素を含む気体としては、水素、又は水素と、窒素、アルゴン、ネオン、水蒸気、及び酸素の群から選ばれる気体との混合気体を用いることができる。

〔実施形態 2〕

次に、本発明の第 2 の実施形態について図 8 (a) から図 12 に基づいて説明すれば、以下の通りである。

本実施形態におけるシリコン基板上に二酸化シリコン膜を形成する方法について図 8 (a) ~ (e) に基づいて説明する。本実施形態においても、実施形態 1 における図 1 (a) ~ (c) と同じ図 8 (a) ~

(c) の工程によってシリコン基板 1 上に化学酸化膜 5 を形成する。なお、実施形態 1 における図 1 (a) ~ (c) の工程に関する説明は、本実施形態における図 8 (a) ~ (c) の工程にも該当する。

10 化学酸化膜 5 の形成後、本実施形態では、金属膜 6 を形成することなく、電気炉内で、水素を含む気体中でウェーハを加熱した。ここでは、水素と窒素との混合気体 (5 % の水素を含む窒素) 中 450℃ でウェーハを 20 分間加熱した。

この加熱処理は、界面準位や欠陥準位と水素を反応させ、それらを消滅させることによって化学酸化膜 5 の電気特性を向上させるためのものである。本実施形態では、金属膜 6 が形成されていないため、実施形態 1 における金属膜 6 による水素の分解の作用は得られないが、加熱処理におけるウェーハの温度を実施形態 1 の場合より高く設定することにより、水素と界面準位や欠陥準位との反応を促進させることができる。この加熱処理による化学酸化膜 5 の膜厚の変化はなかった。この加熱処理の結果、改質された化学酸化膜 17 (以下、改質化学酸化膜又は改質二酸化シリコン膜) が形成された (図 8 (d)) 。

20 なお、上記加熱処理に用いる水素を含む気体としては、水素、又は水素と、窒素、アルゴン、ネオン、水蒸気、及び酸素の群から選ばれる気

体との混合気体が挙げられる。

したがって、上記加熱処理は、水素と窒素との混合気体中の他、例えば、水素中、水素と窒素との混合気体中、水素とアルゴンとの混合気体中、水素とネオンとの混合気体中、水素と水蒸気との混合気体中、水素
5 と酸素との混合気体中で行うこともできる。

上記加熱処理におけるウェーハの温度は450℃である必要性はなく、300～600℃の温度範囲であれば、ほぼ同様に化学酸化膜5の電気特性を向上させる効果が得られる。また、上記加熱処理の時間は20分間である必要性はなく、1～120分間であればほぼ同様に化学酸化膜
10 5の電気特性を向上させる効果が得られる。上記加熱処理の時間が1分以上であれば、水素が化学酸化膜5を拡散し、化学酸化膜5を効果的に改質することができる。また、上記加熱処理の時間が120分以下であれば、デバイス作成時間の増加が問題になり難い。

このように、本方法によれば、水素を含む気体中での加熱処理により
15 化学酸化膜5を改質することができるため、必ずしも酸化雰囲気での加熱処理をとまなう必要がなく、化学酸化膜の膜厚が増大し難く、膜厚の制御性がよい。

さらに、水素を含む気体中での加熱処理は比較的低温でも効果が得られるため、酸素等が混入していたとしても酸化膜の膜厚が増加し難いので、膜厚の制御性がよい。
20

なお、意識的に膜厚を増大したい場合には、上記のように水素を含む気体として、水素と水蒸気との混合気体や、水素と酸素との混合気体を用いることができる。

そして、改質化学酸化膜17及び分離領域2上に金属膜を形成し、続

31

いて公知のフォトグラフィー技術により金属膜上にパターンニングしたレジスト膜を形成し、さらに公知のドライエッチング技術により金属膜をエッチングしてパターンニングすることにより電極18を設けてMOSダイオードを形成した(図8(e))。

- 5 次に、上述した方法により形成した改質化学酸化膜17の特性について説明する。なお、特に断らない限り本実施形態において、「化学酸化膜形成処理」というときは、自然酸化膜の除去や洗浄等を施したウェーハを共沸温度120.7℃に加熱した濃度68重量%の共沸硝酸に30分間浸漬することによって実施形態1と同様にして化学酸化膜5を形成
- 10 する処理(図8(a)～(c)の処理)を意味し、「酸化膜改質加熱処理」というときは、化学酸化膜形成処理後のウェーハを電気炉に導入して5%の水素を含む窒素中450℃で20分間加熱する処理(図8(d)の処理)を意味する。

- 図9は、実施形態1の図2と同様、印加電圧と化学酸化膜を流れるリーク電流密度(測定結果)との関係を示したグラフである。なお、図9
- 15 において、プロット(a)は、実施形態1の図2におけるプロット(a)と同一であり、酸化膜改質加熱処理を施していない化学酸化膜5上に金属膜6を設けることによって形成したMOSダイオードのリーク電流を示しており、プロット(b)は、化学酸化膜形成処理後、本実施
- 20 形態の酸化膜改質処理を施して形成したMOSダイオードのリーク電流を示している。

プロット(a)と(b)との比較により、化学酸化膜形成処理後に本実施形態の酸化膜改質加熱処理を施すことによってリーク電流密度が大幅に減少し、印加電圧1Vの際のリーク電流密度が約 0.5 A/cm^2

3 2

となり、高温熱酸化法による酸化膜よりも低い電流密度が達成できた。

図 1 0 は、化学酸化膜形成処理後に本実施形態の酸化膜改質加熱処理を施して形成した MOS ダイオードの電気容量と印加電圧との関係を示したグラフ（C-V 曲線）である。図 1 0 の C-V 曲線においても、実施形態 1 の図 3 中の曲線（b）と同様、酸化膜改質加熱処理を施さない化学酸化膜 5 に存在するショルダーが存在していない。これは、本実施形態の酸化膜改質加熱処理によって、欠陥準位や界面準位が消滅したことを示している。

図 1 1 は、化学酸化膜形成処理及び酸化膜改質加熱処理を施して形成した MOS ダイオードについて、酸化膜改質加熱処理の加熱温度を変化させた場合のリーク電流密度の変化を示すグラフである。図 1 1 の結果は、印加電圧を 1 V に設定した際のリーク電流密度に関するものであり、酸化膜改質加熱処理を行わない場合のリーク電流密度を 1 としたときの相対値（相対リーク電流密度）を示すものである。

図 1 1 より、酸化膜改質加熱処理における加熱温度は 4 5 0 °C に限らず、3 0 0 ~ 6 0 0 °C の温度範囲に設定することによりリーク電流密度が減少することがわかる。また、加熱温度を 3 5 0 ~ 5 0 0 °C の範囲内で設定することによりリーク電流密度が酸化膜改質加熱処理を行わない場合の 5 0 % 以下に減少して、改質化学酸化膜 1 7 の電気特性が大幅に向上することがわかる。

なお、酸化膜改質加熱処理における加熱温度が 5 0 0 ~ 6 0 0 °C の場合には、欠陥準位や界面準位が効果的に消滅せず、リーク電流の低減の程度は小さくなっている。これに対し、酸化膜改質加熱処理における加熱温度が 3 5 0 ~ 5 0 0 °C の場合には、欠陥準位や界面準位が効果的に

消滅してリーク電流密度が大幅に低減する。

図12は、化学酸化膜形成処理後、加熱温度を600℃に変更した酸化膜改質加熱処理を施して形成したMOSダイオードの電気容量と印加電圧との関係を示したC-V曲線である。図12のC-V曲線においても、実施形態1の図3中の曲線(a)と同様、酸化膜改質加熱処理を施さない化学酸化膜5に存在するショルダーが存在している。これは、600℃の高温加熱処理では、欠陥準位や界面準位が効果的に消滅しないことを示している。

また、他の色々な加熱温度で酸化膜改質加熱処理を施す実験を行った結果、530℃以上ではC-V曲線にショルダーが生じ、欠陥準位や界面準位が効果的に消滅していないことがわかった。これらの結果は、酸化膜改質加熱処理を500℃以下で行う必要があることを示すものである。

上記背景技術において説明した特許文献1に開示された方法では、酸化膜形成後、窒素などの不活性ガス中で加熱することにより酸化膜を改質しているが、この場合、高温での加熱処理によってシリコン/酸化膜界面のストレスを緩和することで、界面準位を消滅させることになる。したがって、一般的には900℃程度の高温が必要となってしまう。

これに対して、本実施形態の方法では、水素雰囲気中での酸化膜改質加熱処理を行うことにより界面準位や欠陥準位と水素とを反応させてSi-H結合を形成することで、界面準位や欠陥準位を消滅させることができる。この場合、酸化膜改質加熱処理の温度が350℃より低いと、界面準位や欠陥準位と水素との反応によるSi-H結合を形成することが困難になる。また、酸化膜改質加熱処理の温度が500℃より高いと、

形成された Si-H 結合が切断され、再び界面準位や欠陥準位が生成されてしまうことになる。したがって、効果的に界面準位や欠陥準位を消滅させるためには、酸化膜改質加熱処理の温度を 350～500℃に設定することが望ましい。

5 図 13 は、シリコン基板 1 上に形成した化学酸化膜のシリコン原子 2p 軌道からの X 線光電子スペクトルを示すグラフである。図 13 において、スペクトル (a) は、化学酸化膜形成処理によって化学酸化膜 5 を形成し、その後に観測した X 線光電子スペクトルであり、スペクトル (b) は、化学酸化膜形成処理後、水素と窒素の混合気体 (5%の水素を含む窒素) 中 450℃で 20 分加熱する酸化膜改質加熱処理を施した後に観測した X 線光電子スペクトルである。

図 13 におけるピーク (1) は、シリコン基板 1 のシリコン原子 2p 軌道からの光電子によるものであり、ピーク (2) は、化学酸化膜 5 又は改質化学酸化膜 17 からのシリコン原子 2p 軌道からの光電子によるものである。ピーク (1) に対するピーク (2) の面積強度比から、化学酸化膜 5 及び改質化学酸化膜 7 の膜厚を計算した。なお、計算方法は実施形態 1 の場合と同様である。

化学酸化膜の形成後、酸化膜改質加熱処理を施さない場合 (スペクトル (a) に対応) の化学酸化膜 5 の膜厚は 1.4 nm と計算された。また、化学酸化膜の形成後、酸化膜改質加熱処理を行った場合 (スペクトル (b) に対応) の改質化学酸化膜 17 の膜厚も 1.4 nm と計算された。この実験結果より、450℃での酸化膜改質加熱処理によっては酸化膜がほとんど成長しないことがわかる。同様の実験によって、酸化膜改質加熱処理の温度を 300～600℃の温度範囲で変化させたとして

も、改質化学酸化膜 17 の膜厚がほとんど増加しないことがわかった。

以上説明したように、本実施形態の方法により形成した極薄の二酸化シリコン膜は、実施形態 1 の場合と同様、MOS トランジスタや MOS 容量の極薄ゲート酸化膜として適用可能であることは勿論のこと、他に
5 もさまざまな用途に適用可能である。つまり、本実施形態の二酸化シリコン膜形成方法によりシリコン基板表面に二酸化シリコン膜を形成する工程を含めて半導体装置の製造方法を構成することができる。

〔実施形態 3〕

次に、本発明の第 3 の実施形態について図 14 に基づいて説明すれば、
10 以下の通りである。

近年、開発が進められているフレキシブルな液晶ディスプレイを製造するためには、PET などの有機物の基板上に TFT を形成する必要がある。そのためには、TFT を 200℃ 以下の低温で形成しなければならない。

15 また、上記のような TFT では、一般に、ゲート電極に比較的高い電圧を印加する。したがって、TFT のゲート酸化膜としての二酸化シリコン膜は、絶縁破壊を起こさないためにある程度の厚さが必要になる。

従来、TFT のゲート酸化膜としての二酸化シリコン膜は、CVD 法による堆積により形成されていた。ところが、CVD 法により二酸化シリコン膜を堆積するためには、基板を 400～500℃ 程度に高温加熱
20 する必要がある。そのため、CVD 法による二酸化シリコン膜の堆積は、フレキシブルな液晶ディスプレイの製造における TFT の形成には不向きである。

ここで、200℃ 以下の低温で酸化膜を形成するには、実施形態 1 に

において説明した、薬液の蒸気に曝すことにより化学酸化膜を形成する方法を好適に利用することができる。

すなわち、表面にシリコン膜を形成したPET基板を、薬液の蒸気に曝し、加熱することにより、シリコン膜表面に化学酸化膜（二酸化シリコン膜）を形成することができる。

薬液の蒸気としては、硝酸、硫酸、オゾン溶解水（オゾンを数十ppm溶解させた溶解水）、過酸化水素水、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、過塩素酸、及び水の群から選ばれる薬液の蒸気を用いることができる。

この中でも、硝酸、硫酸、過塩素酸などの強酸の蒸気を用いることが望ましい。強酸の蒸気を用いることにより、200℃以下の低温でシリコン膜を酸化して2nm以上の化学酸化膜を容易に形成することができる。

さらに、薬液の蒸気としては、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気を用いることが望ましい。共沸状態では、薬液の蒸気の濃度が時間的に変化し難く、形成する化学酸化膜の膜厚を再現性よく制御できるからである。

また、表面にシリコン膜を形成したPET基板を薬液の蒸気に曝すときの基板温度は、50～200℃の範囲であることが望ましい。この温度を50℃以上にすることにより、酸化速度を効果的に上昇させることができ、1nm以上の膜厚の化学酸化膜を容易に形成することができる（50℃未満では1nm以上の膜厚の化学酸化膜を形成することが

困難になる)。また、上記温度を200℃以下にするのは、PET基板の変質などを防ぐためである。

上述した方法により形成した化学酸化膜の特性について説明する。なお、化学酸化膜の特性を調べる上では、PET基板上に形成されたシリコン膜であっても、シリコン基板であっても同じであると考えられるので、ここでは、表面にシリコン膜を形成したPET基板の代わりにシリコン基板を用いている。

図14は、実施形態1と同様にして洗浄したシリコン基板を150℃に加熱し、共沸硝酸の蒸気に30分間曝することで化学酸化膜を形成した後、シリコン原子2p軌道からのX線光電子スペクトルを測定した結果を示すグラフである。図14における強度の大きなピークは、化学酸化膜のシリコン2p軌道からの光電子によるものであり、2本の弱いピークはシリコン基板によるピークである。

これらのピークの強度比より、シリコン基板上の化学酸化膜の膜厚を12nmと求めることができた。このように、薬液の蒸気を用いることによって、150℃という低温で化学酸化膜をシリコン基板上に形成することができる。また、強酸の蒸気を用いることにより、200℃以下の低温でシリコン膜を酸化して2nm以上の化学酸化膜を容易に形成することができ、さらには10nm以上の化学酸化膜の形成も可能になる。

なお、本実施形態による化学酸化膜の形成方法は、フレキシブルな液晶ディスプレイにおけるTFTのゲート酸化膜の形成に特に好適に用いることができるが、これに限らず、低温で形成する必要がある化学酸化膜の形成に好適に用いることができる。

なお、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な

実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

5

産業上の利用の可能性

本発明は、例えば半導体集積回路などに用いられる金属—酸化物—半導体デバイス、すなわちMOS (metal-oxide-semiconductor) デバイスの酸化膜、とりわけMOSトランジスタやMOS容量における極薄ゲート酸化膜や容量酸化膜などの形成に利用可能なシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法、半導体基材表面の酸化膜形成方法及びこれらを用いた半導体装置の製造方法に関するものであり、特にリーク電流の少ない高品質な極薄二酸化シリコン膜等を膜厚制御性よく形成することができる方法に関するものである。

10
15

また、本発明は、例えばTFT (薄膜トランジスタ) における二酸化シリコン膜を低温で形成することができる方法に関するものである。

請 求 の 範 囲

1. シリコン基材の表面に薬液を作用させることにより、前記シリコン
基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、前記二酸化シリコン膜上に
5 金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜
を堆積したシリコン基材を加熱処理するシリコン基材表面の二酸化シリ
コン膜形成方法。

2. シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記
シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、前記二酸化シリコン
10 膜上に金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を
含む膜を堆積したシリコン基材を加熱処理するシリコン基材表面の二酸
化シリコン膜形成方法。

3. 前記薬液が、硝酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、塩酸と
過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、アンモ
15 ニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、王水、
過塩素酸、及び沸騰水の群から選ばれる薬液である請求の範囲第1項の
シリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

4. 前記薬液が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合
物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から
20 選ばれる薬液である請求の範囲第1項のシリコン基材表面の二酸化シリ
コン膜形成方法。

5. 前記薬液の蒸気が、硝酸、硫酸、オゾン溶解水、過酸化水素水、
塩酸と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と過酸化水素水との混合溶液、
アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液、硫酸と硝酸との混合溶液、

40

王水、過塩素酸、及び水の群から選ばれる薬液の蒸気である請求の範囲第2項のシリコン表面の二酸化シリコン膜形成方法。

5 6. 前記薬液の蒸気が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気である請求の範囲第2項のシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

10 7. 前記金属原子を含む膜が、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、白金、パラジウム、タングステン、チタン、及びタンタルの群から選ばれる金属原子を含む膜である請求の範囲第1項から第6項の何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

8. 前記水素を含む気体が、水素、又は水素と、窒素、アルゴン、ネオン、水蒸気、及び酸素の群から選ばれる気体との混合気体である請求の範囲第1項から第7項の何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

15 9. 前記水素を含む気体中での加熱処理における前記シリコン基材の温度が、50～350℃の範囲である請求の範囲第1項から第8項の何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

20 10. 前記水素を含む気体中での加熱処理の時間が、1～120分間の範囲である請求の範囲第9項のシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

11. 前記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成する前に、あらかじめ前記シリコン基材表面に存在する自然酸化膜又は不純物を除去する請求の範囲第1項から第10項の何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

1 2. 前記シリコン基材の表面に前記薬液の蒸気を作用させる際に、
前記シリコン基材を加熱する請求の範囲第2項のシリコン基材表面の二
酸化シリコン膜形成方法。

1 3. 前記シリコン基材の表面に前記薬液の蒸気を作用させる際に前
5 記シリコン基材を加熱する際の前記シリコン基材の温度が、50～50
0℃の範囲である請求の範囲第12項のシリコン基材表面の二酸化シリ
コン膜形成方法。

1 4. シリコン基材の表面に薬液を作用させることにより、前記シリ
コン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、水素を含む気体中で前記
10 二酸化シリコン膜を形成したシリコン基材を加熱処理するシリコン基材
表面の二酸化シリコン膜形成方法。

1 5. シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前
記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成し、水素を含む気体中
で前記二酸化シリコン膜を形成したシリコン基材を加熱処理するシリ
15 コン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

1 6. 前記水素を含む気体中での加熱処理における前記シリコン基材
の温度が、350～500℃の範囲である請求の範囲第14項又は第1
5項のシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

1 7. シリコン基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前
20 記シリコン基材の表面に二酸化シリコン膜を形成するシリコン基材表面
の二酸化シリコン膜形成方法。

1 8. 前記薬液の蒸気が、硝酸、硫酸、及び過塩素酸の群から選ばれ
る薬液の蒸気である請求の範囲第17項のシリコン基材表面の二酸化シ
リコン膜形成方法。

42

19. 前記薬液の蒸気が、水との共沸混合物である共沸硝酸、水との共沸混合物である共沸硫酸、及び水との共沸混合物である共沸過塩素酸の群から選ばれる薬液の蒸気である請求の範囲第17項のシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法。

5 20. 請求の範囲第1項から第19項の何れかのシリコン基材表面の二酸化シリコン膜形成方法によりシリコン基材表面に二酸化シリコン膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法。

21. 半導体基材の表面に薬液を作用させることにより、前記半導体
10 基材の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜上に金属原子を含む膜を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積した半導体基材を加熱処理する半導体基材表面の酸化膜形成方法。

22. 半導体基材の表面に薬液の蒸気を作用させることにより、前記
半導体基材の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜上に金属原子を含む膜
を堆積し、水素を含む気体中で前記金属原子を含む膜を堆積した半導体
15 基材を加熱処理する半導体基材表面の酸化膜形成方法。

23. 請求の範囲第21項又は第22項の半導体基材表面の酸化膜形成方法により半導体基材表面に酸化膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法。

1/14

図1 (a)

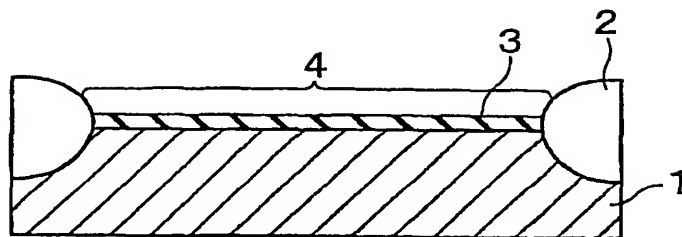


図1 (b)

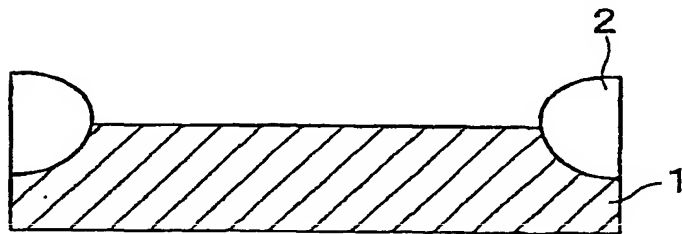


図1 (c)

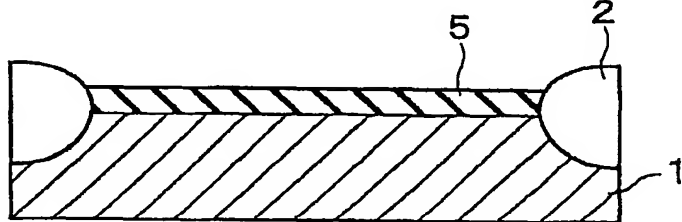


図1 (d)

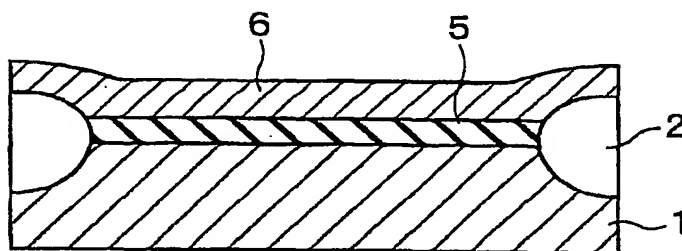


図1 (e)

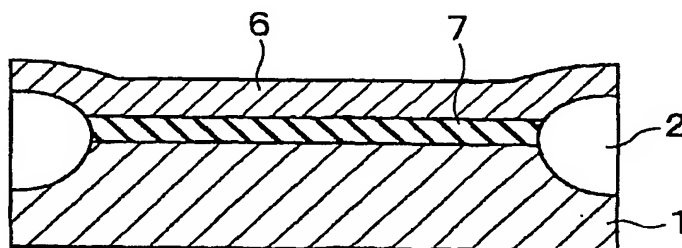


図1 (f)

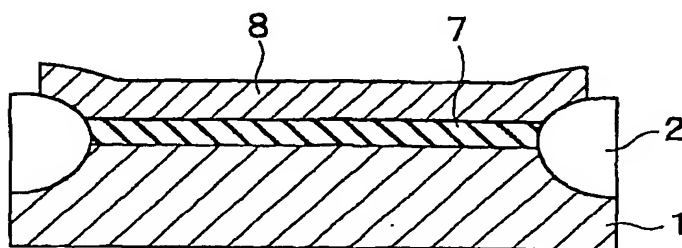


図2

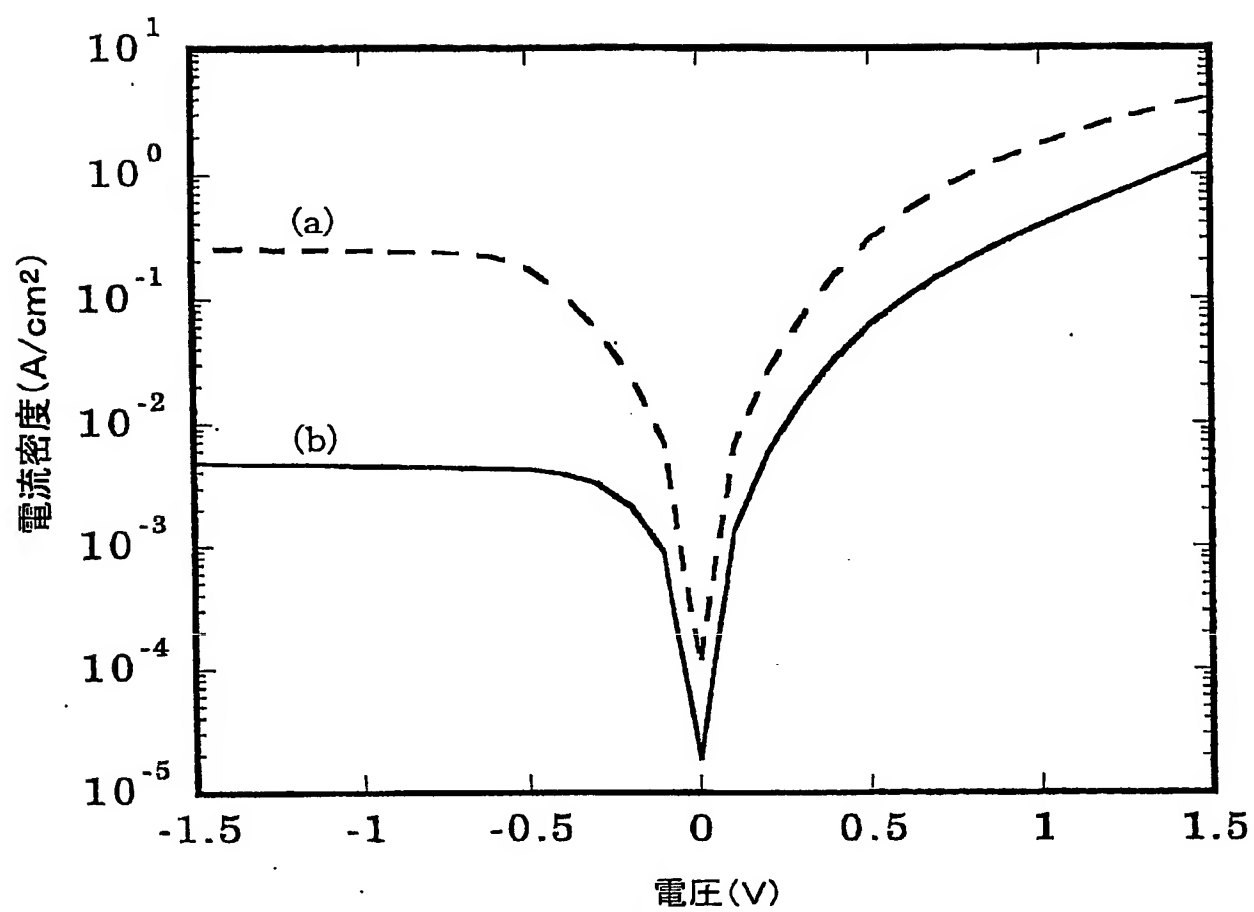
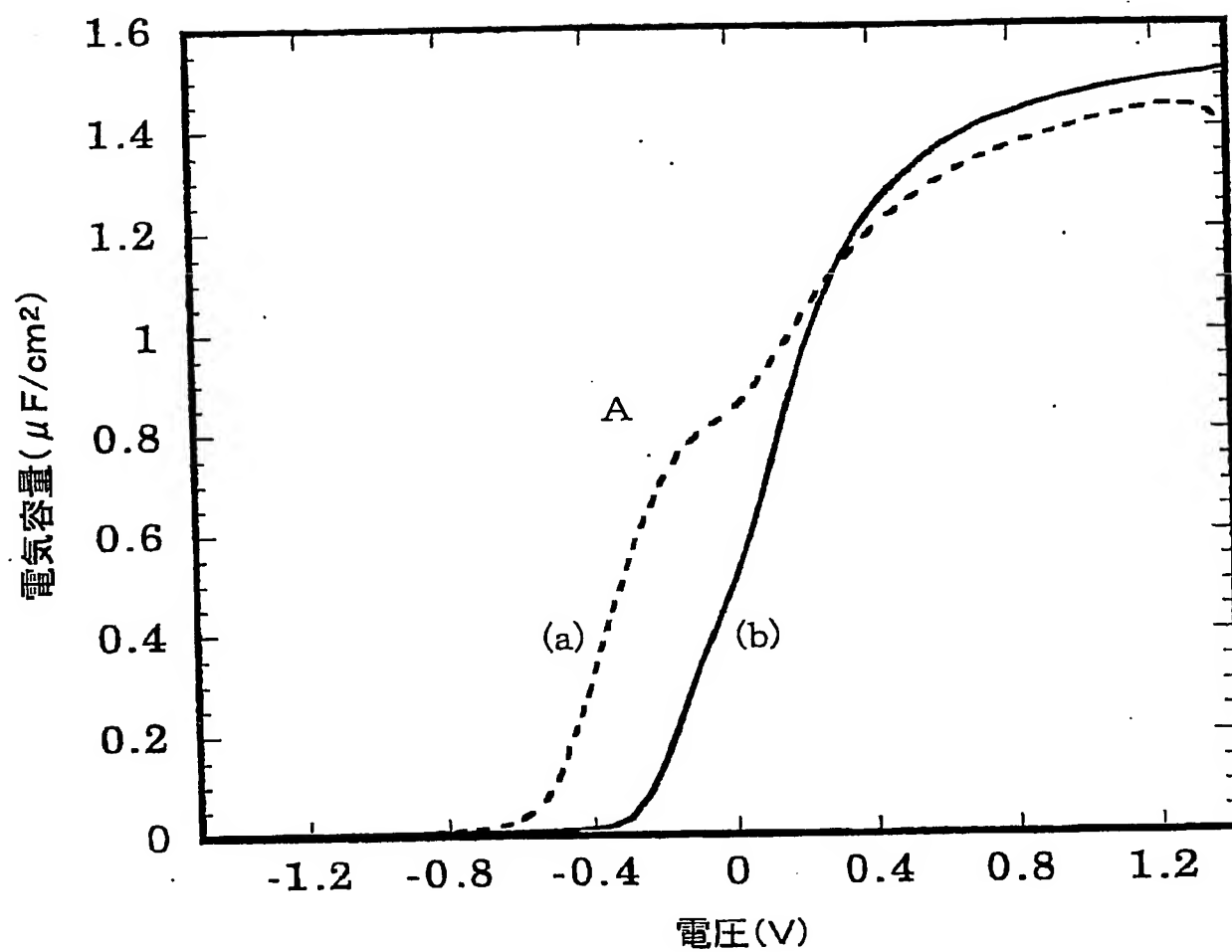


図3



4/14

図4

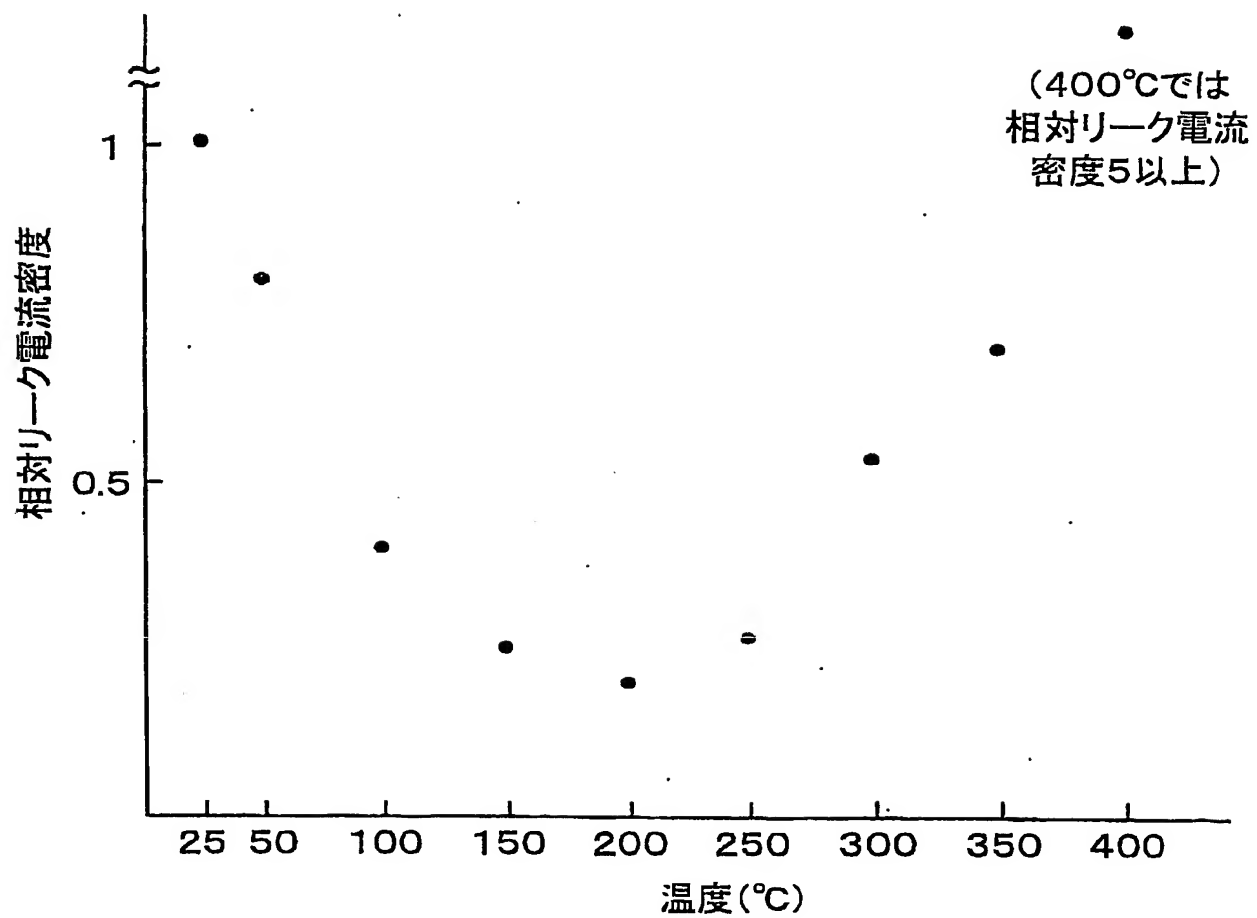
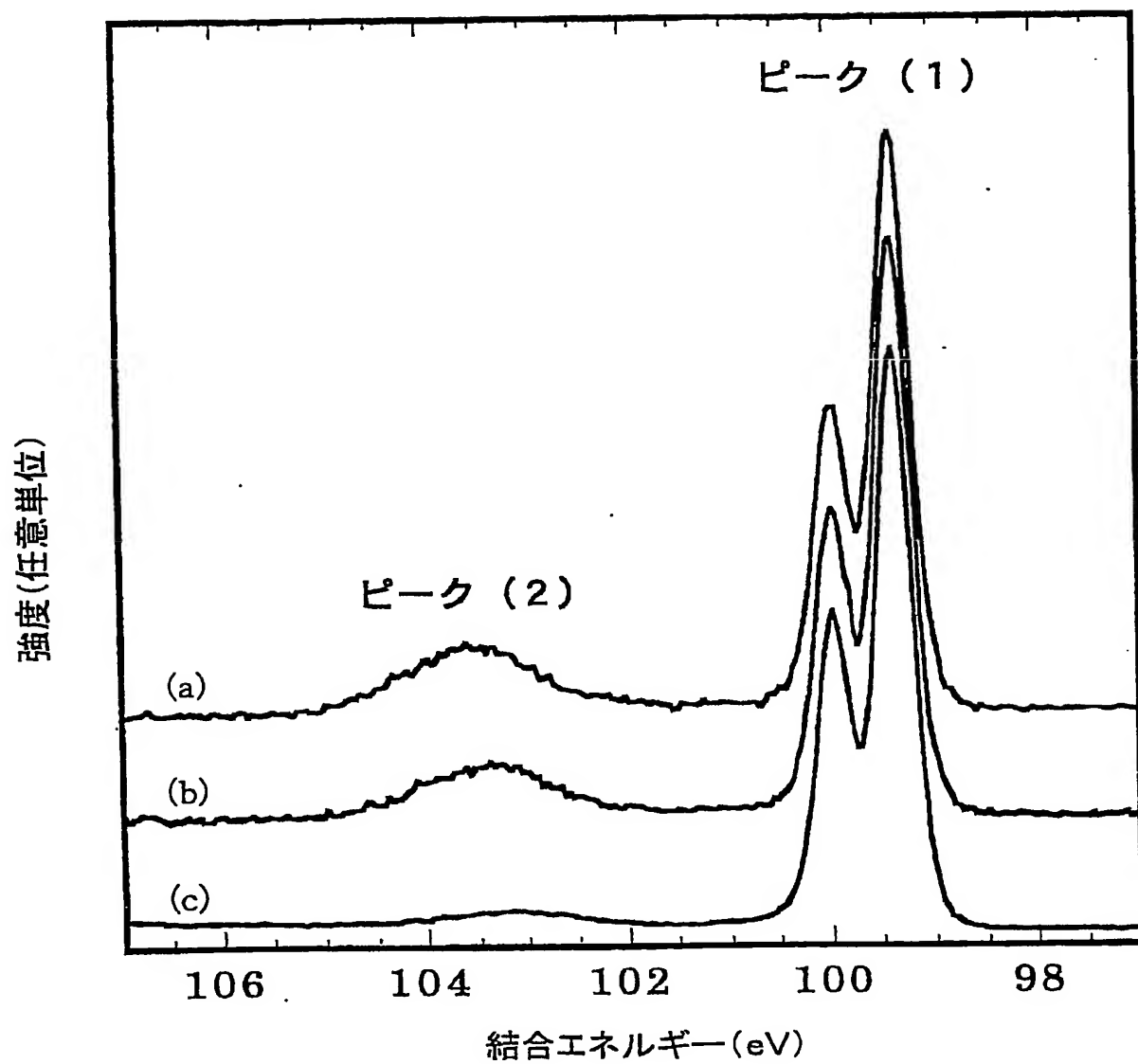
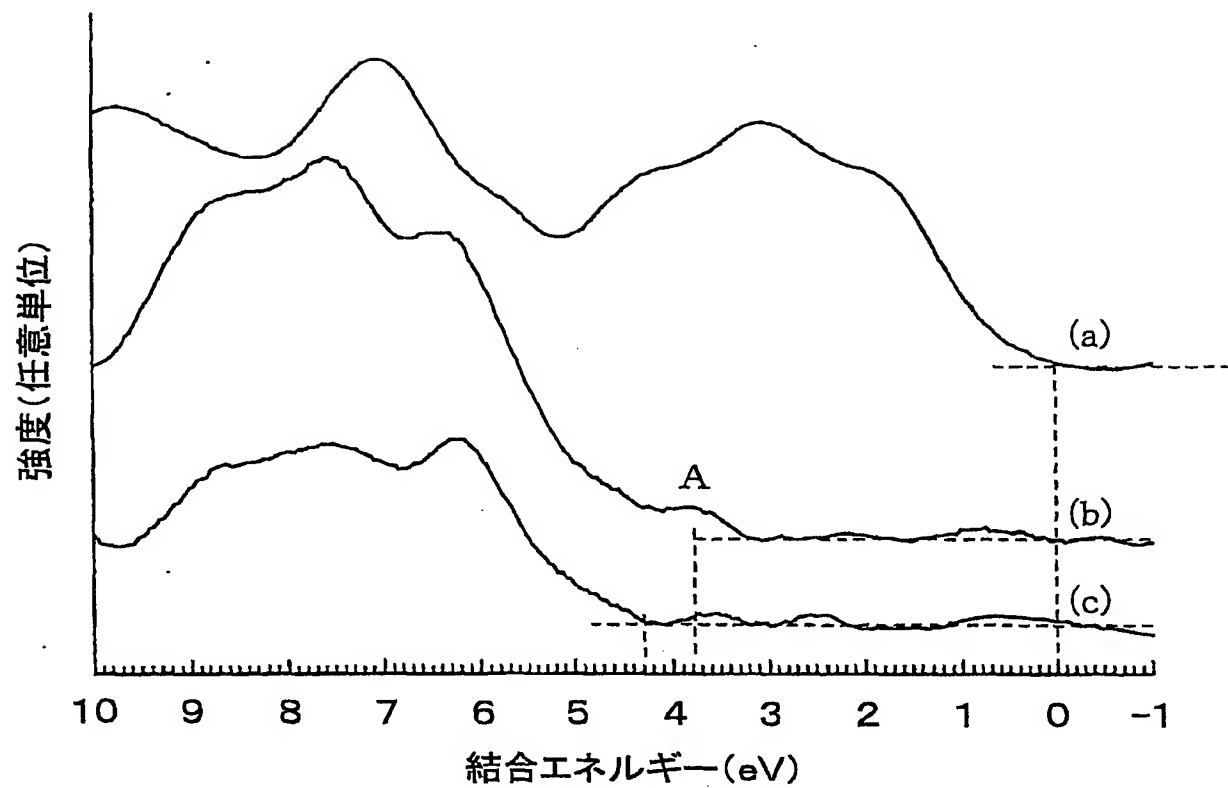


図5



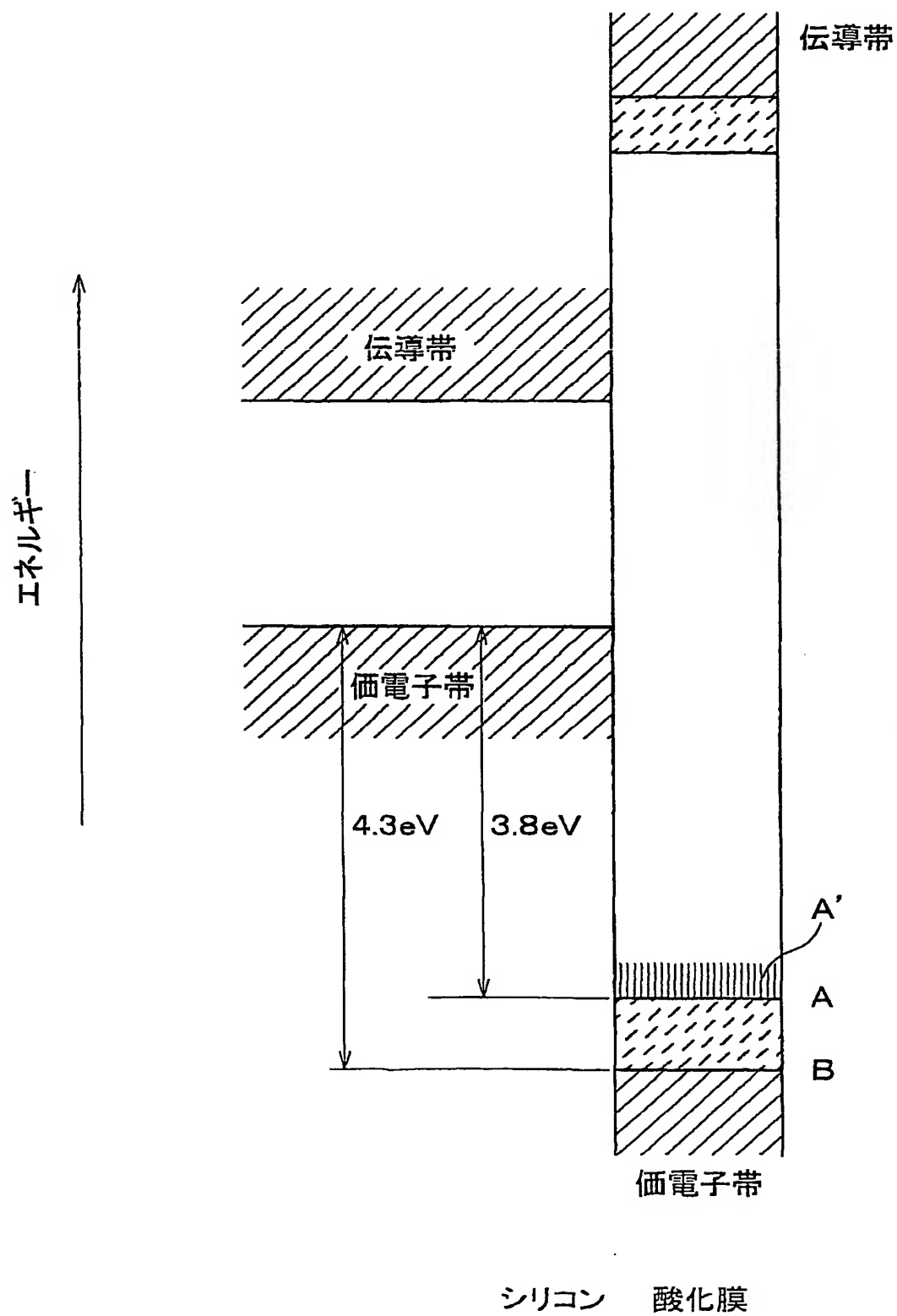
6/14

図6



7/14

図7



8/14

図8 (a)

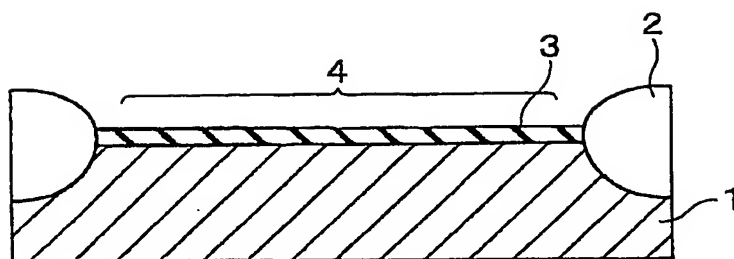


図8 (b)

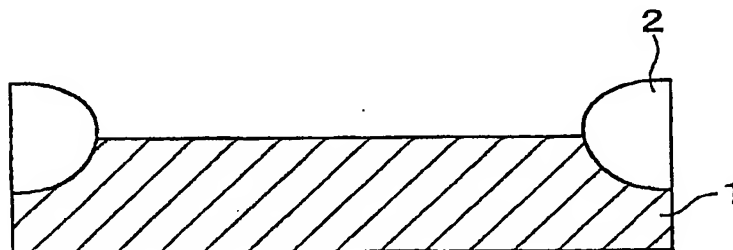


図8 (c)

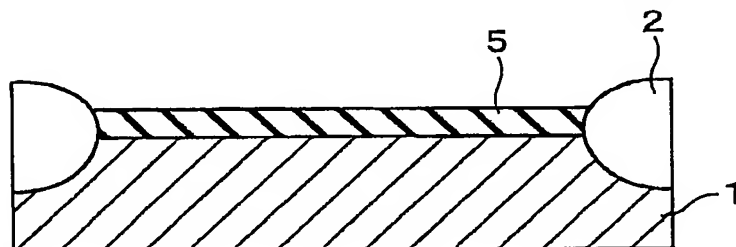


図8 (d)

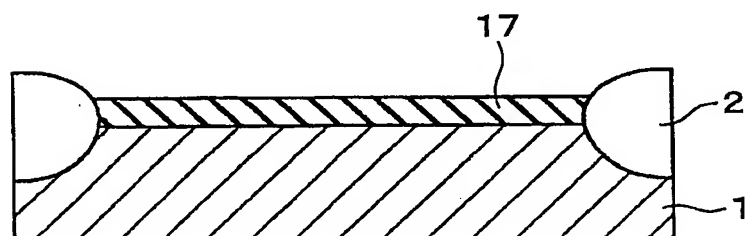


図8 (e)

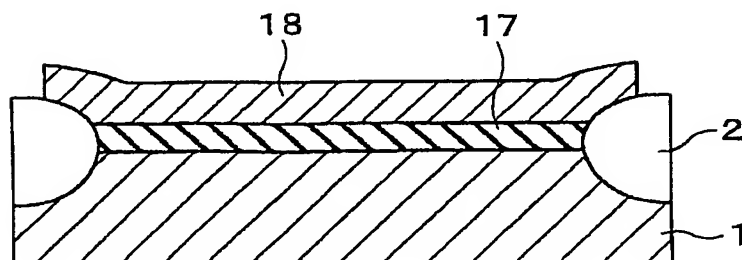
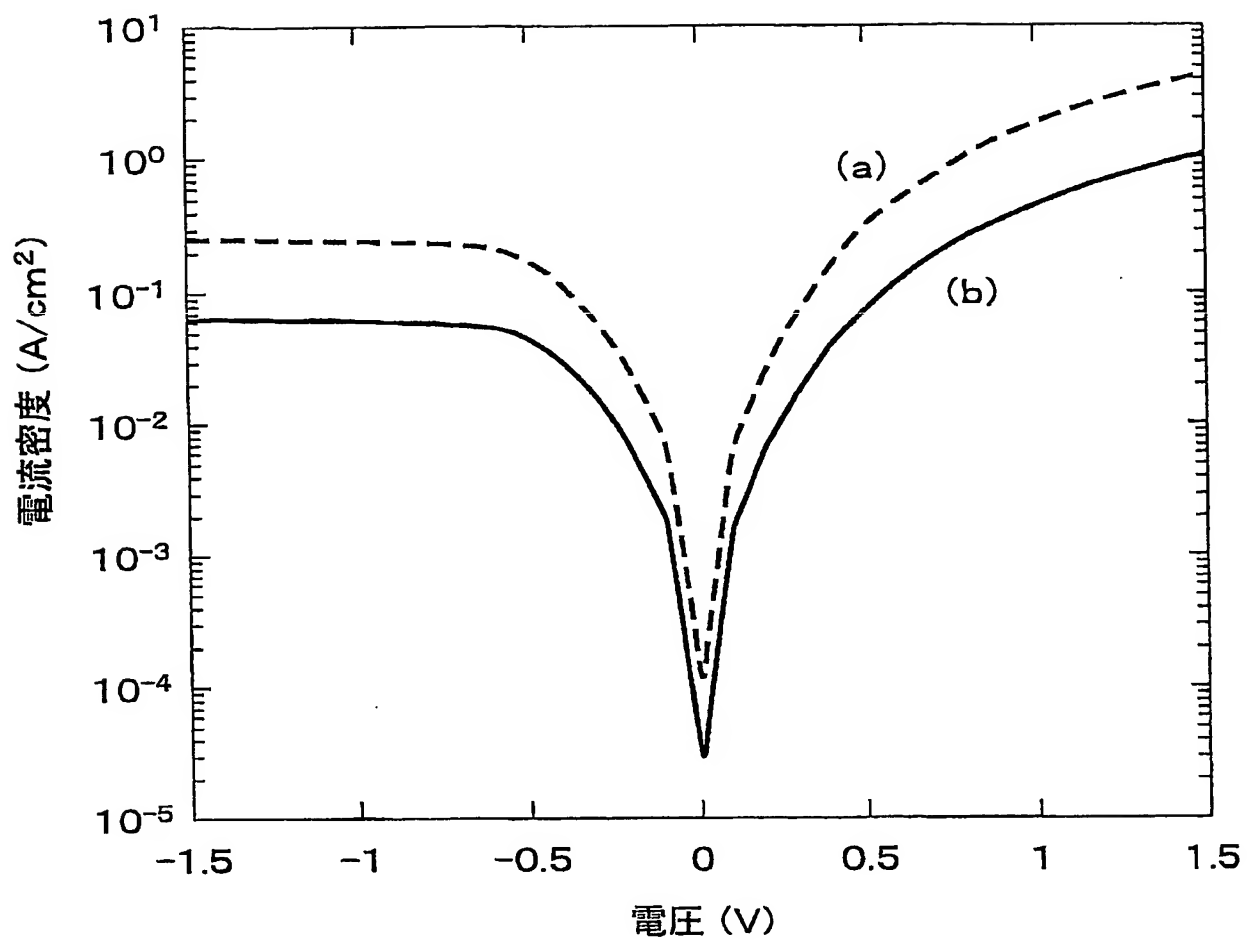
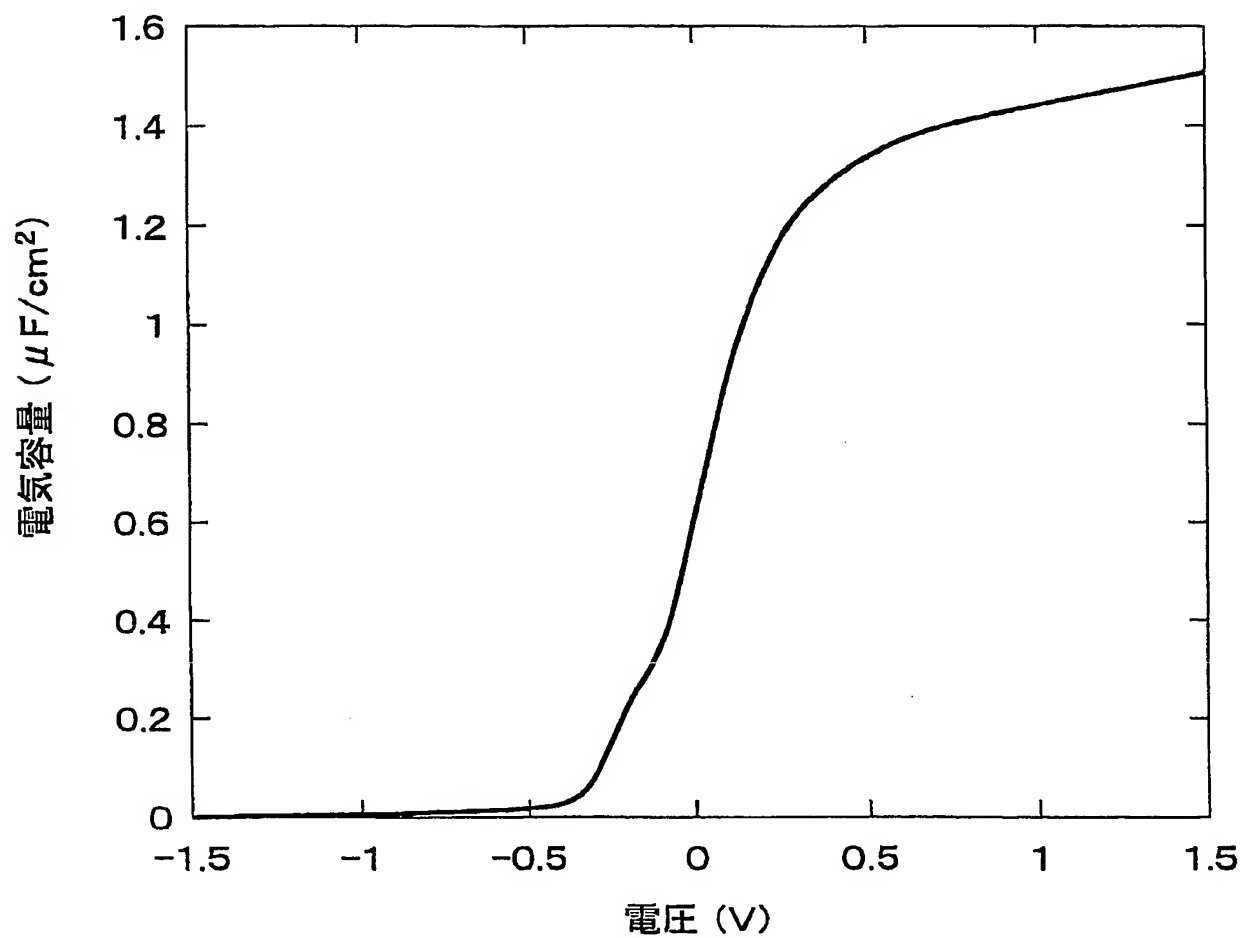


図9



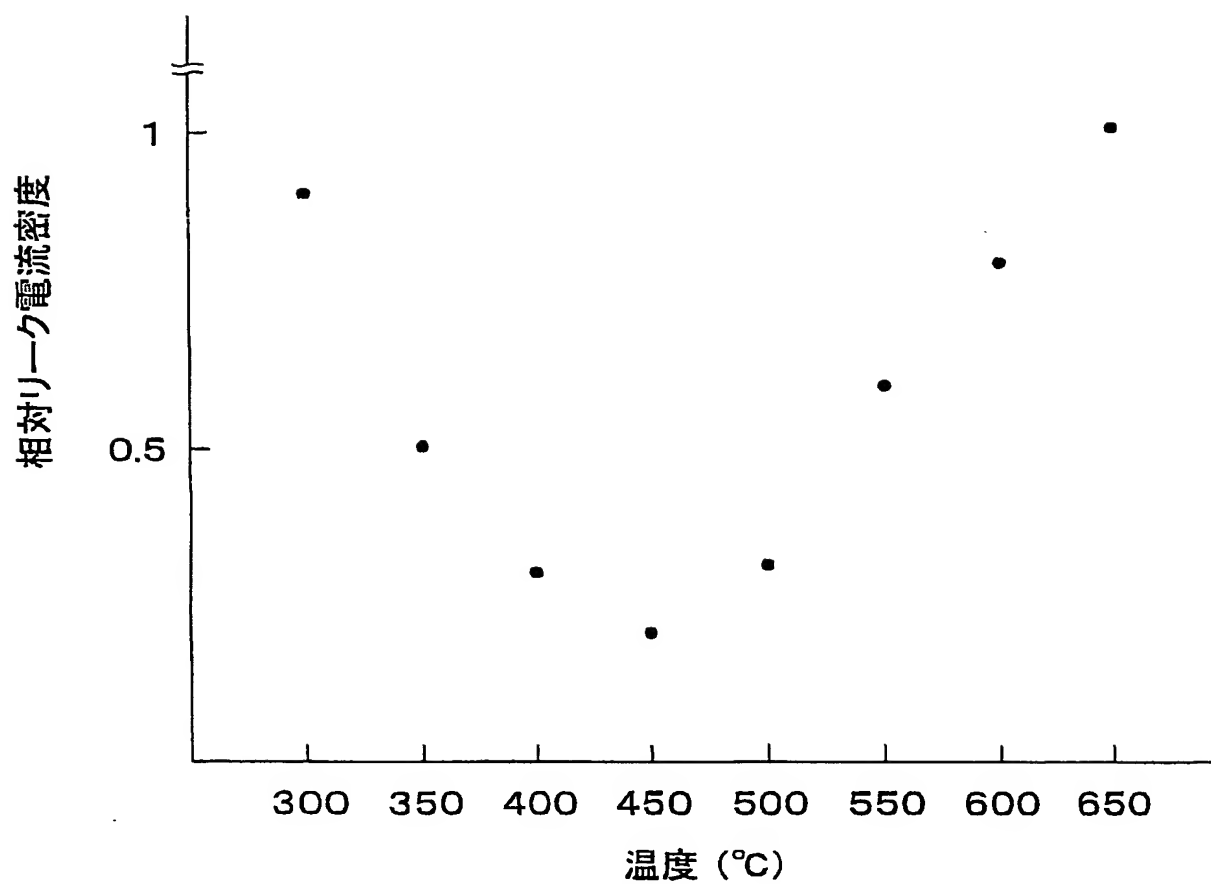
10/14

図10



11/14

図11



12/14

図12

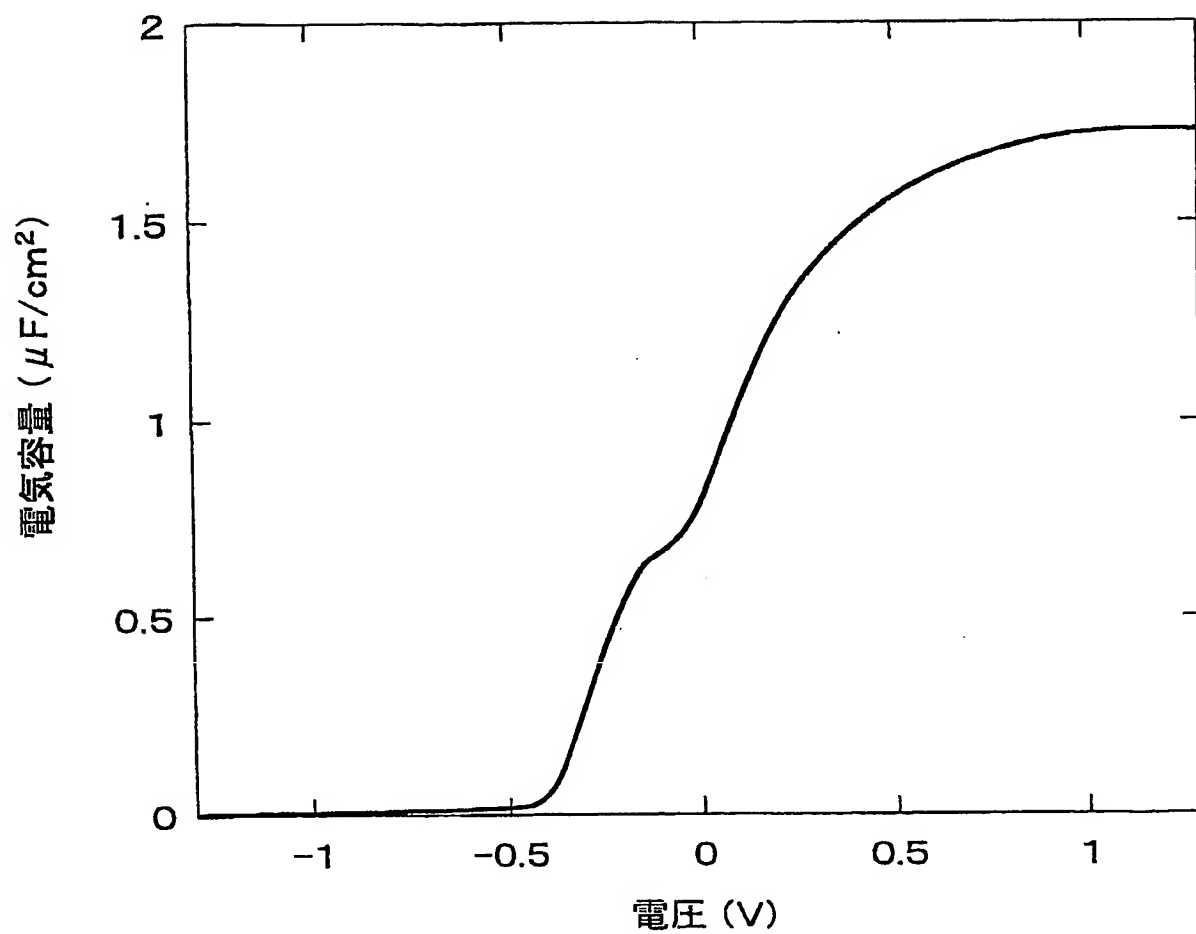
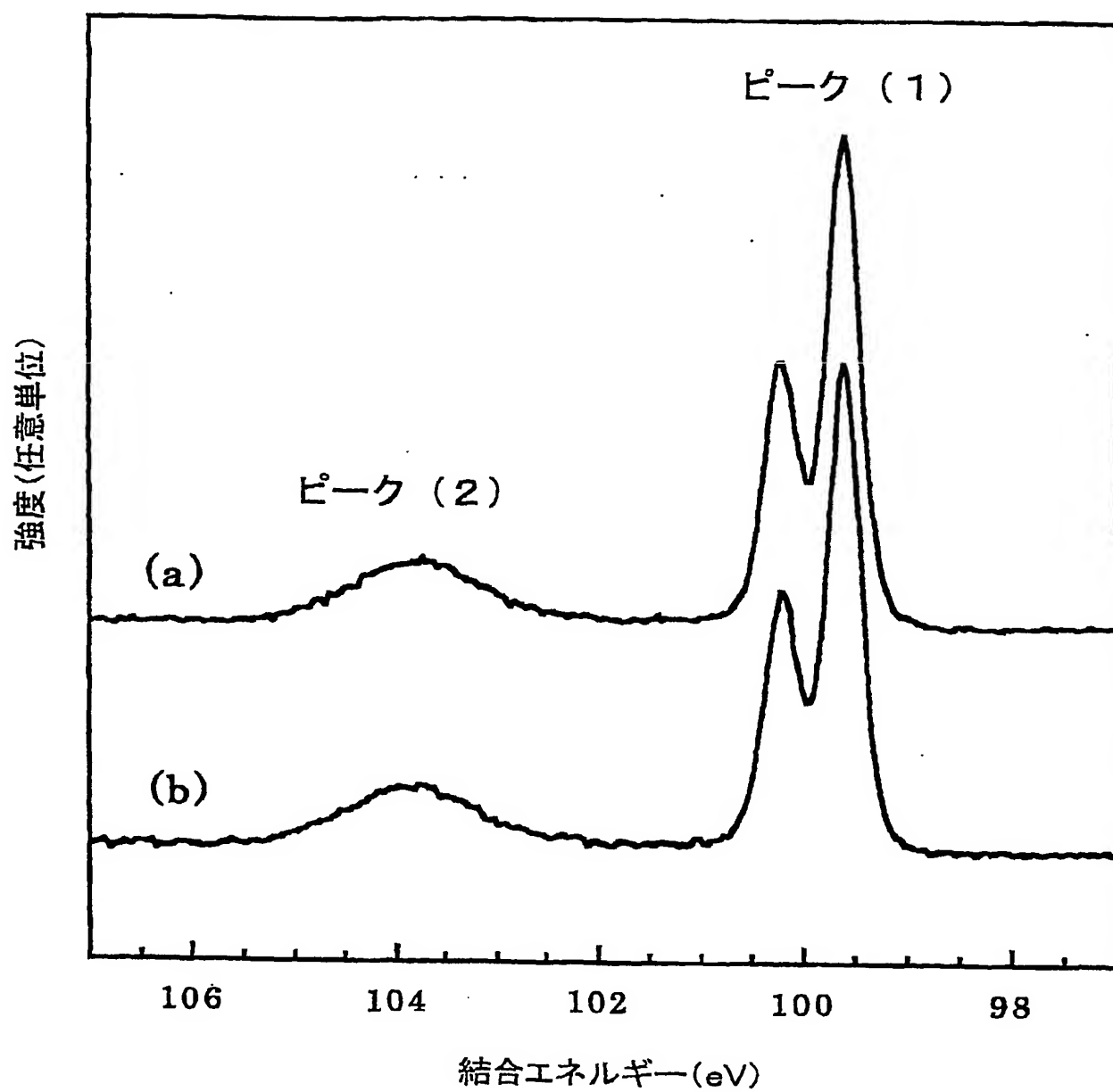
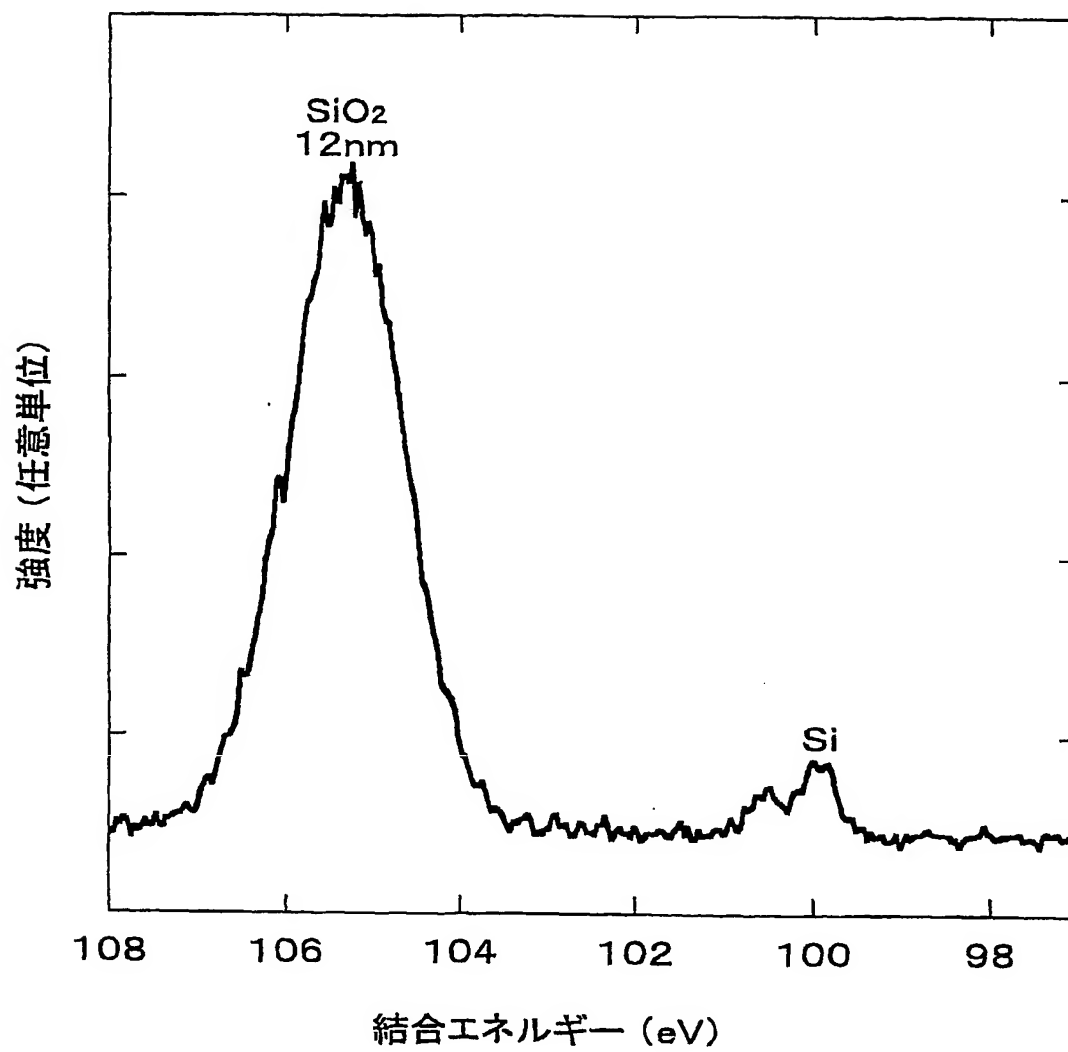


図13



14/14

図14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u>	JP 11-67756 A (Sharp Corp.), 09 March, 1999 (09.03.99), Par. Nos. [0037] to [0061]; Fig. 1	<u>1, 3, 7-11, 14,</u> <u>16, 20-21, 23</u>
Y	Par. Nos. [0037] to [0061]; Fig. 1 (Family: none)	2, 4-6, 12-13, 15, 22
<u>X</u>	JP 10-223629 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 August, 1998 (21.08.98), Par. Nos. [0020] to [0040]; Figs. 1, 4	<u>17-20</u>
Y	Par. Nos. [0020] to [0040]; Figs. 1, 4 (Family: none)	2, 4-6, 12-13, 15, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2003 (11.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06348

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-64093 A (Japan Science and Technology Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), Par. Nos. [0014] to [0017]; Fig. 1 (Family: none)	14, 20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/316

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-67756 A (シャープ株式会社), 1999. 03. 09 【0037】 - 【0061】, 図 1	1, 3, 7-11, 14, 16, 20-21, 23
Y	【0037】 - 【0061】, 図 1 (ファミリーなし)	2, 4-6, 12-13, 15, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 09. 03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u> Y	JP 10-223629 A (松下電子工業株式会社) , 1998. 08. 21 【0020】 - 【0040】 , 図 1 , 図 4 【0020】 - 【0040】 , 図 1 , 図 4 (ファミリーなし)	<u>17-20</u> 2, 4-6, 12-13, 15, 22
X	JP 2002-64093 A (科学技術振興事業団) , 2002. 02. 28 【0014】 - 【0017】 , 図 1 (ファミリーなし)	14, 20